This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

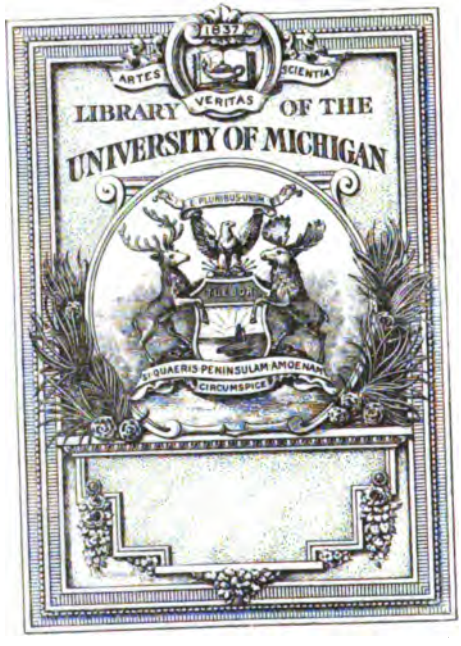
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Chem. Libr.
QD
1
.A64

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1896.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

65336

MM. BERTHELOT, FRIEDEL, MASCART.

SEPTIÈME SÉRIE. — TOME VII.

PARIS,

G. MASSON, ÉDITEUR,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1896

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR L'ARGON ET SUR SES COMBINAISONS ;

PAR M. BERTHELOT.

M. W. Ramsay ayant eu l'obligeance de m'adresser successivement deux petits échantillons du nouveau gaz qu'il a découvert avec lord Rayleigh, je l'ai soumis à divers essais et j'ai reconnu qu'il pouvait entrer en combinaison avec certains composés organiques, notamment avec la vapeur de benzine, sous l'influence de l'effluve électrique, et avec la vapeur du sulfure de carbone.

J'ai constaté en même temps que la combinaison formée avec la benzine offre des phénomènes de fluorescence, ou, suivant une expression récente, de luminescence, développés dès la pression atmosphérique, et qui ne se manifestent au sein d'aucun mélange gazeux connu, dans les mêmes conditions. Ils constituent dès lors un caractère positif de l'argon, susceptible d'être vérifié sous de très petits volumes, tels qu'un dixième de centimètre cube, et qui paraît spécifique. Il peut être mis en évidence dans les démonstrations publiques : circonstance d'autant plus intéressante qu'il n'existe jusqu'ici aucun autre caractère positif de l'argon, susceptible d'être montré aisément dans un cours de Chimie. Ce caractère, notamment, m'a permis de vérifier, par le double contrôle de l'analyse et de la synthèse, la formation des composés de l'argon.

Le premier échantillon d'argon qui m'avait été remis renfermait encore une dose notable d'azote; aussi ai-je cru indispensable de répéter mes premiers essais sur un second échantillon, qui était beaucoup plus pur. Ce sont ces résultats définitifs que j'expose aujourd'hui. Le présent Mémoire résume mes publications successives; il comprend trois Parties, savoir :

1° Combinaison de l'argon avec la benzine;

2° Étude de la lumière développée dans cette combinaison et des raies qui la distinguent;

3° Combinaison de l'argon avec le sulfure de carbone.

Ire Partie. — Combinaison de l'argon avec la benzine.

Voici l'idée qui a dirigé mes expériences : j'ai cherché à provoquer la combinaison de l'argon avec les autres éléments sous l'influence de l'effluve électrique. Cette influence est beaucoup plus efficace que la plupart des réactions directes, provoquées par l'action de la chaleur, ou par celle de l'étincelle, parce qu'elle assure mieux la permanence des composés instables; l'action développée par l'effluve donnant naissance à des emmagasinements d'énergie et à des changements moléculaires particuliers, et provoquant dès lors la formation de combinaisons qu'il serait difficile de réaliser autrement. Ces combinaisons, une fois formées, subsistent parce que l'action de l'effluve est trop rapide pour donner lieu à la destruction ultérieure des produits, telle qu'elle pourrait être accomplie par une élévation durable de leur température. Cette circonstance défavorable se présente au contraire avec l'étincelle, et aussi dans l'acte de l'échauffement (1). L'azote, par exemple, mis en présence des gaz ou vapeurs hydrocarbonés, donne naissance, sous l'influence de l'effluve,

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 381 et 398.

aux produits de condensation les plus variés, produits qui se décomposent dès qu'on élève la température; tandis que, sous l'influence de l'étincelle, l'azote ne forme qu'un seul composé, l'acide cyanhydrique. Dès lors, si ce dernier n'était pas stable à haute température, on n'obtiendrait rien. De même, l'oxyde de carbone se condense sous l'influence de l'effluve, tandis qu'il semble à peu près inaltéré sous celle de l'étincelle. De même encore, l'effluve, en agissant sur un mélange d'azote et d'hydrogène, est susceptible de produire plusieurs centièmes d'ammoniaque; tandis que l'étincelle n'en laisse subsister que des doses presque infinitésimales. Sous l'influence de l'effluve, l'azote est absorbé par l'eau, avec formation d'azotite d'ammoniaque, composé qui se détruit ensuite à la longue et spontanément, dès la température ordinaire, etc.

Il y avait donc lieu d'essayer l'action de l'effluve sur la combinaison de l'argon avec l'oxygène, l'hydrogène, les composés hydrocarbonés. Comme la quantité de gaz mise à ma disposition était minime, je me suis attaché d'abord aux composés hydrocarbonés, qui se prêtent mieux à ce genre d'essais.

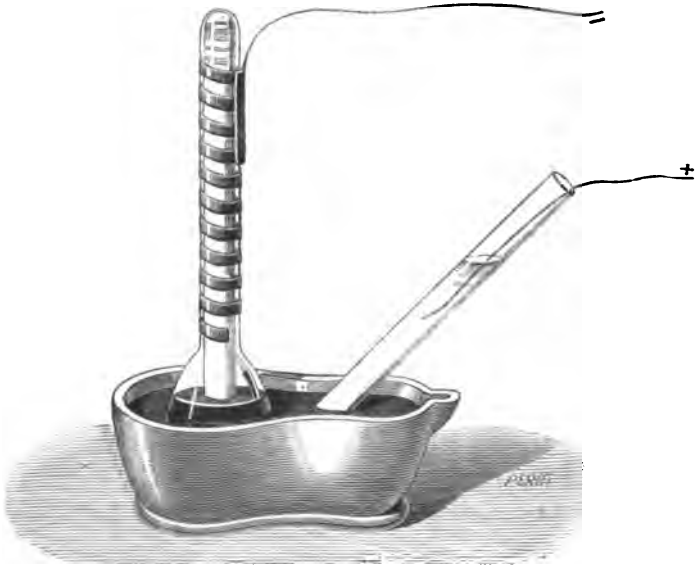
J'ai soumis l'argon à l'action de l'effluve électrique, dans les conditions décrites dans mon *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 362, 363, conditions qui sont celles de la décharge silencieuse à potentiel variable, réglée par l'appareil de Ruhmkorff, avec interrupteur vibrant, et hautes tensions. L'appareil employé est celui qui se trouve figuré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 79, 76, 77, *fig.* 5, 2 et 3 (1877). Il permet des transvasements et des mesures rigoureuses.

Je crois devoir reproduire ici ces figures pour la commodité du lecteur et indiquer les manipulations nécessaires.

La figure (1) représente l'appareil en place, rempli de gaz, sur la cuve à mercure. Le volume gazeux peut être rigoureusement mesuré dans des tubes gradués, à l'état

pur, puis avec addition d'une goutte d'un liquide volatil, tel que la benzine ou le sulfure de carbone; la tension de ce liquide s'ajoute à celle du gaz, sans être diminuée

Fig. 1.



sensiblement par la faible dissolution de l'argon dans le volume insignifiant du liquide qui subsiste sans être volatilisé.

On fait passer le tout, sur une grande cuve à mercure, dans le tube (2), au sein duquel l'effluve doit s'exercer, et qui a été préalablement rempli de mercure. La quantité du liquide doit être suffisante pour former un anneau liquide épais de quelques centièmes de millimètre, à la surface du mercure dans ce tube.

Cela fait, on introduit au sein du tube (2) le siphon renversé (3), fermé par un bout et préalablement rempli, jusqu'à une distance de 1 à 2^{cm} de son orifice, avec de l'acide sulfurique étendu de dix parties d'eau.

La branche fermée du siphon remplit presque exactement le tube (2), de façon que le gaz soit refoulé jusque dans la portion élargie de ce dernier. Le sommet du si-

Fig. 2.

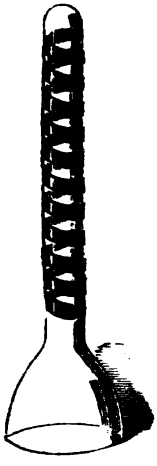
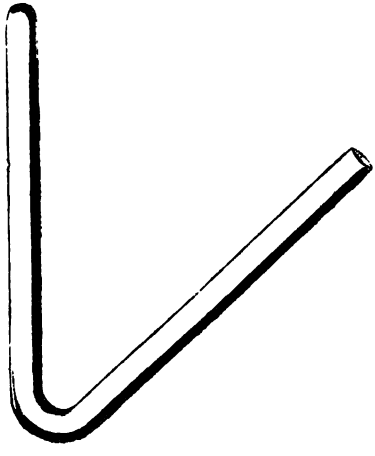


Fig. 3.



phon et celui du tube doivent se toucher presque exactement. En outre, la longueur de la branche verticale et close du siphon doit être telle, que sa courbure inférieure vienne s'appuyer sur le bord de la partie élargie du tube (2). Cela est nécessaire pour que cette courbure puisse se loger dans la petite cuvette de porcelaine (*fig.* 1); autant que possible, on l'adapte dans la rainure que présentent ce genre de cuvettes.

Quand on a ainsi ajusté le tube (2) et le siphon (3), l'un dans l'autre, sur une grande cuve à mercure, on saisit le tube (2) de la main gauche, et de la main droite on enfonce la cuvette de porcelaine sous le mercure de la grande cuve, jusqu'à ce qu'on ait logé le siphon dans la rainure de la cuvette. Puis on soulève le tout, hors de la grande cuve, et l'on pose le système sur une vaste cuve de porcelaine, plate et carrée, à rebords évasés, telle que l'on

en emploie en photographie. Cette dernière cuve est destinée à recevoir le mercure qui peut s'écouler pendant les manipulations. Elle est posée elle-même sur des corps isolants, briques ou bois sec. La cuvette une fois en place, on fixe le tube (2) à l'aide d'un support à mâchoires garnies d'une lame épaisse de liège, afin de l'isoler, et l'on ajuste les deux pôles, ou conducteurs électriques, terminés par deux fils de cuivre rouge : l'un enfoncé dans l'acide sulfurique du siphon, l'autre fixé au contact de la lame de platine enroulée autour du tube (2). Ces deux fils sont mis en rapport avec une forte bobine de Ruhmkorff, avec interrupteur vibrant de Marcel Deprez et condensateur. Le dernier n'est pas d'ailleurs indispensable. On peut employer à volonté soit un condensateur ordinaire (une double bouteille de Leyde, par exemple), soit un condensateur d'Arsonval (les deux bouteilles réunies par un solénoïde) : ce qui a lieu si l'on veut éliminer l'influence des longues fréquences et se borner à ces courtes fréquences, qui n'exercent pas de réaction notable sur le système nerveux.

Pour éviter toute étincelle d'une tension exceptionnelle, qui pourrait percer les tubes, on règle la distance explosive par un fil extérieur, placé entre les deux pôles de la bobine, par exemple à 10 ou à 12^{mm} de distance; ou bien par deux tiges à boules, disposées entre les deux bouteilles de Leyde. Ce sont là des dispositions bien connues des physiciens.

On alimente la bobine, soit avec un certain nombre d'éléments de pile, soit avec des accumulateurs, que l'on recharge de temps à autre avec une pile, sans interrompre le courant. On peut ainsi marcher jour et nuit pendant des centaines d'heures. Le débit qui convient le mieux répond à une dizaine d'ampères. Au delà, on risque de compromettre la bobine et de percer les tubes de verre.

L'effluve ainsi produite résulte du passage de l'électri-

cité à travers un système de diélectriques, formé par deux épaisseurs de verre et une épaisseur de gaz : les deux épaisseurs de verre doivent être suffisantes pour que ce corps ne soit pas percé par les tensions mises en œuvre. J'emploie même de préférence du verre dur, afin d'écarter la trop grande conductibilité et les phénomènes d'électrolyse des tubes à base d'oxyde de plomb.

Dans ces conditions, avec les tensions mises en œuvre et avec la pression atmosphérique, les mélanges gazeux que j'ai eu occasion d'examiner jusqu'ici donnent seulement, sous l'influence de l'effluve, une lueur diversement colorée et visible seulement dans l'obscurité. Cette lueur pourrait être accrue, en augmentant le débit ou la tension de l'électricité, et surtout en opérant dans un espace où la tension gazeuse serait réduite à quelques millimètres, et où l'électricité devrait traverser un tube capillaire, comme dans les tubes de Plücker. Mais ces dernières conditions, au point de vue des effets lumineux, sont très différentes de celles dans lesquelles je me suis placé pour étudier la fluorescence ou luminescence de l'argon.

Disons enfin que l'appareil que je viens de décrire, ainsi que les circonstances de son emploi, est celui où j'ai réussi à faire absorber rapidement l'azote libre par les carbures d'hydrogène, les hydrates de carbone et les matières organiques les plus diverses (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 384 et suivantes).

Dans mes anciens essais, je disposais de quantités de gaz considérables et je n'avais d'autre raison pour limiter la dimension de mes appareils que la nécessité d'exécuter des mesures exactes et d'influencer convenablement les gaz avec le genre d'appareils électriques dont je disposais. L'étude de l'argon a présenté plus de difficultés, en raison des très faibles volumes dont je pouvais disposer. J'ai dû employer pour les mesurer les tubes gradués par la méthode nouvelle et très exacte décrite dans ce Recueil,

6ᵉ série, t. XIV, p. 279; tube à l'aide desquels on peut mesurer des volumes gazeux ne dépassant pas 5^{cc} et même 2^{cc}, à $\frac{1}{500}$ de centimètre cube près. Quand aux tubes à effluve, j'ai pu réduire les tubes (2) et (3) à des dimensions telles, que le gaz compris dans l'intervalle annulaire qui les séparait occupait une longueur d'un décimètre, bien que son volume fût seulement d'un dixième de centimètre cube. Les phénomènes lumineux et chimiques sont encore parfaitement caractérisés et susceptibles de mesures précises, dans ces conditions.

Le moment est venu de décrire les expériences exécutées avec l'argon. J'ai d'abord essayé de faire absorber l'argon, en le mêlant avec divers gaz et vapeurs et en le faisant traverser par une série d'étincelles électriques, dans l'appareil figuré à la page 340 du Tome II de mon *Essai de Mécanique chimique*. Ces expériences n'ayant fourni que des résultats négatifs, j'ai eu recours à l'effluve. L'acétylène et l'argon n'ont pu fournir aucun résultat net, l'acétylène se condensant en polymères solides avec une grande promptitude, sans avoir le temps d'absorber l'argon. L'acétylène est d'ailleurs peu efficace, même avec l'azote, pour un motif semblable. Il convient d'employer, pour bien absorber l'azote, des composés plus lentement transformables par l'effluve.

L'argon est pareillement absorbé, comme je vais le dire, quoique plus difficilement, ce semble, que l'azote. J'ai opéré surtout en présence de la vapeur de benzine, qui est fort efficace vis-à-vis de l'azote. L'action de l'effluve sur le mélange d'argon et de benzine est accompagnée au début par une faible lueur violacée, visible dans l'obscurité. Au bout de quelques heures, il se développe une magnifique lumière verdâtre et un spectre spécial; je les étudierai dans la seconde partie de ce Mémoire.

Voici les données observées dans des essais méthodiques,

effectués sur une dizaine de centimètres cubes d'argon. 100 volumes du gaz fourni par M. Ramsay ont été mesurés, mis en contact avec quelques gouttes de benzine, — ce qui augmente le volume gazeux d'un dixième environ vers 20° ou d'un vingtième, vers 8°; — puis on les a introduits dans le tube à effluve, où il a pénétré une trace du liquide. On a fait alors agir l'électricité pendant dix heures. Le volume gazeux total se réduit d'abord dans une proportion très nette, surtout si l'on marque le niveau du liquide par un signe extérieur. Puis la benzine est presque entièrement transformée en une matière solide et résineuse, qui tapisse la surface des deux tubes. Le volume diminue encore, par suite de l'annulation presque complète de la tension de vapeur de la benzine. A ce moment, on retire le siphon intérieur; on reporte le tube à effluve sur la grande cuve à mercure. On transvase le gaz dans une éprouvette graduée et on le mesure; puis on y introduit une goutte d'acide sulfurique concentré, afin d'absorber les vapeurs de benzine et carbures analogues : ce qui exige un temps assez long. Cela fait, on mesure de nouveau le gaz et l'on trouve que ce volume a diminué, dans une proportion qui oscille entre 6 et 10 centièmes. Cette proportion peut varier avec les petites quantités d'azote subsistantes; elle ne peut plus être dépassée, si l'on réintroduit le gaz dans les mêmes tubes à effluve, tapissés par les produits de condensation de la benzine. Il existe donc entre ces produits et le gaz un équilibre, développé par l'effluve et qui limite l'absorption. Le gaz qui subsiste d'ailleurs n'est pas de l'argon pur; il renferme une quantité sensible de gaz combustibles, produits par la réaction de l'effluve sur la benzine, mais il ne renferme pas de vapeur alcaline.

Après avoir éliminé ces gaz combustibles au moyen de l'oxygène et du mélange tonnant (s'il y a lieu), on absorbe l'excès d'oxygène. On peut recommencer l'expé-

rience avec de la benzine fraîche. Mais en opérant ainsi, même après 60 heures d'effluve, je n'ai pas réussi à dépasser une absorption de 16 centièmes de l'argon initial, le phénomène étant toujours limité par des conditions d'équilibre. Pour le pousser plus loin il aurait fallu disposer de quantités de gaz plus notables et prolonger l'expérience pendant des centaines d'heures.

Quoi qu'il en soit, l'absorption est certaine et le fait de la combinaison est corroboré par les phénomènes lumineux qui l'accompagnent et qui vont être décrits dans la suite de ce Mémoire.

Les produits de cette combinaison représentaient un poids trop minime pour permettre un examen approfondi. Je dirai seulement qu'ils sont semblables à ceux que produit l'effluve, agissant sur l'azote mêlé de vapeur de benzine; c'est-à-dire qu'ils consistent en une matière jaune, résineuse, odorante, condensée à la surface des deux tubes de verre, entre lesquels s'exerce l'action électrique. Cette matière renferme du mercure combiné. Soumise à l'action de la chaleur, elle se décompose, en formant des produits volatils et un résidu charbonneux fort abondant. Les produits volatils bleuissent le papier de tournesol : ce qui indiquerait la formation d'un alcali dans la décomposition. Mais il est possible que cette réaction soit due à la présence des traces d'azote, qui accompagnent toujours l'argon, et il n'a pas été possible d'en approfondir l'étude, faute de matière. Les gaz pyrogénés ne sont pas constitués par de l'argon libre régénéré, au moins dans ces conditions de température. En tout cas, les conditions dans lesquelles l'argon est condensé par les carbures d'hydrogène tendent à l'assimiler plus étroitement encore à l'azote.

Observons ici que s'il était permis de porter à 42, au lieu de 40, le poids moléculaire de l'argon, — ce que la limite d'erreur des essais faits jusqu'à présent, dans les-

quels on a obtenu jusqu'à 41,2, n'exclut peut-être pas, — ce poids représenterait une fois et demie celui de l'azote; c'est-à-dire que l'argon serait à l'azote dans le même rapport que l'ozone l'est à l'oxygène ordinaire (1) : avec cette différence fondamentale toutefois, que l'argon et l'azote ne seraient pas transformables l'un dans l'autre; pas plus d'ailleurs que les métaux isomériques, ou polymériques. Mais je ne veux pas insister sur des rapprochements aussi conjecturaux.

Quoi qu'il en soit, l'inactivité de l'argon cesse dans les circonstances que je viens de décrire. Lorsqu'on pourra disposer de quantités d'argon assez considérables, il sera sans doute facile, par les méthodes ordinaires des chimistes, de prendre ces premières combinaisons, ou toutes autres analogues réalisables avec l'oxygène, l'hydrogène ou l'eau, comme point de départ des transformations et d'obtenir la série normale des composés plus simples.

IIe Partie. — Sur les phénomènes lumineux qui accompagnent les combinaisons de l'argon avec la benzine.

La combinaison de l'argon avec la benzine, sous l'influence de l'effluve, est accompagnée par des phénomènes lumineux (fluorescence ou luminescence) très particuliers et qui rappellent à certains égards l'aurore boréale. J'en ai fait une étude approfondie et j'ai mesuré les longueurs d'ondes, correspondantes aux raies spécifiques qui se manifestent dans cette réaction.

M. Deslandres, dont on connaît la compétence spéciale dans les questions de spectroscopie, a eu l'obligeance de me prêter son concours pour ces déterminations, exécutées au moyen de fortes dispersions et définies par des photographies rigoureuses. C'est un devoir pour moi de

(1) Ou bien encore les camphènes, $C^{10}H^{16}$, aux sesquitérébènes, $C^{15}H^{24}$.

lui adresser ici mes remercîments pour cette longue et pénible étude.

Rappelons que la combinaison de l'argon avec les éléments de la benzine, sous l'influence de l'effluve, s'effectue lentement; d'après la recherche présente, elle s'accomplit avec le concours du mercure, qui y intervient sous forme de composé volatil. L'emploi de décharges limitées à la haute fréquence ne paraît pas modifier les caractères généraux de la réaction. J'ai opéré avec un échantillon d'argon préparé par M. Ramsay et aussi pur que possible, dans les conditions définies à la page 10 et sous la pression atmosphérique.

Au début, on n'aperçoit rien à la lumière diffuse, et c'est seulement dans l'obscurité de la chambre noire que l'on voit une faible lueur violacée, semblable, par l'intensité, à celle que l'effluve développe, en général, dans les systèmes gazeux. Au bout d'une heure, au sein de la chambre noire, on voit apparaître une lueur verte, qui occupe le milieu de l'intervalle entre les spires de la bande de platine enroulée autour du tube à effluve. En dirigeant un spectroscope sur le tube, on voit apparaître une série de raies très nettes et spécifiques, qui vont être décrites.

Le spectre lumineux présente deux raies jaunes 579 et 577 (en longueur d'onde), une raie verte 546 et une bande verte λ516,5. Ces diverses raies seront définies tout à l'heure.

Le spectre photographique, pris en ce moment, à l'aide d'une pose d'une heure, a montré les bandes principales de l'azote, ainsi qu'une raie bleue 436, une raie violette 405, et une raie ultra-violette 354; ces dernières étant plus faibles que les bandes de l'azote.

Pendant les heures suivantes, la lueur verte augmente sans cesse; les raies jaunes et la raie 546 croissent et la bande 516,5 diminue. Au bout de huit heures, les bandes de l'azote ont à peu près disparu dans les photographies:

sans doute parce que l'azote correspondant a été absorbé par la benzine.

Sept heures nouvelles d'effluve amènent la fluorescence à une brillante lumière émeraude, visible en plein jour; l'intensité de ce phénomène, ainsi que j'ai eu occasion de le dire, n'est comparable avec la fluorescence développée par l'effluve dans aucun gaz connu. Les raies jaunes et vertes peuvent être vues et définies au spectroscope en plein jour.

Les photographies ont accusé les raies 579, 577 et 546; 436, 405, 354, 313 et 312 (ultra-violet). On y aperçoit en outre deux raies violettes, 420 et 416, à peine visibles, et les raies 385 et 358.

Le spectre observé au bout de quinze heures s'est maintenu pendant les trente heures consécutives.

Qoique l'on ait recours ici à la Photographie pour l'enregistrement de ces phénomènes, on doit se garder de confondre de tels effets, observables en plein jour et sous la pression normale, avec les lueurs développées par l'effluve dans les gaz très raréfiés, tels qu'on les observe d'ordinaire au spectroscope.

Voici maintenant la signification de ces raies :

La raie 579 est précisément l'une des raies visibles en plein jour; son dédoublement est probable. On doit en rapprocher les raies 580,1 et 577,1 signalées dans le spectre de l'argon raréfié par M. Crookes (24 janvier 1895).

La raie 546 répond à une forte raie 545,6, attribuée au spectre de l'argon raréfié par M. Croockes. M. Deslandres a reconnu ces mêmes raies dans le spectre d'un échantillon d'argon raréfié, qu'il avait préparé au moyen du lithium. J'ai vérifié, par juxtaposition, la coïncidence de la dernière raie de l'argon raréfié avec celle de mon tube à effluve.

La raie 436, signalée dans la photographie, est très voisine de 434,5 de l'argon raréfié de Crookes.

Les raies 420 et 416 coïncident avec les très fortes raies 420,1-419,8 et 415,96 de l'argon raréfié de Crookes.

La raie 405 peut être identifiée avec la raie 404,4 de Crookes (argon) : j'en ai vérifié la coïncidence par juxtaposition.

La raie 385 coïncide avec une forte raie 385,15 de Crookes (argon).

La raie 354 coïncide avec un groupe de 354,7-353,4 de fortes raies de l'argon raréfié de Crookes.

La raie 358 coïncide avec un groupe de fortes raies 358,7-357,5 de Crookes (argon).

λ516,5 est une bande des carbures d'hydrogène raréfiés.

313 et 312 sont des raies de la vapeur du mercure raréfié.

Aucune de ces raies, ainsi que j'en avais fait précédemment la remarque, ne coïncide ni avec la raie de l'hélium (587,5), ni avec la raie principale de l'aurore boréale (557); quoique cette dernière soit bien voisine d'une forte raie de l'argon (555,7).

Si la luminescence actuelle n'est pas la même que celle de l'aurore boréale, ou de la lumière zodiacale, cependant son développement et le rapprochement des raies qui précèdent établissent une relation probable entre ces météores et l'existence de l'argon dans l'atmosphère.

Ici se présente une circonstance extrêmement importante. Déjà, en examinant le Tableau des raies de l'argon raréfié, données par M. Crookes, on reconnaît que certaines de ces raies coïncident avec certaines raies de la vapeur du mercure raréfiée. La même coïncidence se retrouve pour les plus belles raies visibles en plein jour, sous la pression normale, dans la fluorescence développée pendant la réaction de la benzine sur l'argon. Telles sont, d'après M. Deslandres, les raies jaunes 579 et 577; telle est la raie verte si caractéristique 546; telles sont encore la raie bleue 436, la raie violette 405, la raie ultra-vio-

lette 354. Au contraire, les raies 420, 416, 385, 358 n'appartiennent qu'à l'argon; les raies 318 et 312, au mercure.

La présence des raies communes à l'argon et au mercure, paraît devoir être attribuée à la présence de la vapeur de mercure, soit dans l'argon raréfié, soit dans la lumière obtenue avec la benzine sous la pression normale.

Cependant, comme aucun gaz connu ne fournit ni cette fluorescence, ni ces raies sous la pression normale, en opérant sur le mercure, il n'est pas possible d'en expliquer la formation par la seule présence de cette vapeur. Autrement, on ne comprendrait pas qu'elles ne prissent pas également naissance, avec l'argon pur, en présence du mercure, sous la pression normale, et qu'elles ne se produisissent pas dès les premiers instants d'effluve, ni avec l'argon saturé de benzine, ou de sulfure de carbone, sur le mercure, ni avec l'azote, dans les mêmes conditions, où l'azote et l'argon se combinent avec la benzine et le sulfure de carbone.

Au contraire, ces raies se développent en présence du mercure, avec l'argon saturé de benzine, seulement au bout de plusieurs heures, et par suite de la transformation progressive de la benzine en une série de composés plus ou moins condensés. C'est l'un de ces composés qui, à partir du moment de sa formation, commence à s'unir à la fois avec l'argon et le mercure, associés peut-être en raison de leur caractère commun de molécules monoatomiques.

Je me suis attaché, dans les pages qui précèdent, à décrire la production des phénomènes lumineux observés dans l'expérience même qui a servi à mesurer les raies spécifiques. Mais il paraît utile de donner quelques détails plus circonstanciés.

La luminescence débute au bout d'un temps variable entre quatre heures et douze ou quinze heures; la décharge silencieuse devient peu à peu lumineuse, et le

tube s'éclaire dans toute son étendue : d'abord d'une teinte violacée, avec une pluie de feu rougeâtre; puis la fluorescence prend un éclat de plus en plus vif et tourne graduellement à une teinte verte magnifique, visible en plein jour et à distance, mais plus brillante encore dans l'obscurité. Avec une longueur explosive extérieure plus grande, c'est-à-dire avec une tension notablement plus forte, la lueur tourne au bleu; mais le spectre ne change pas, au moins dans ses raies principales.

A ce moment il existe encore une dose notable de benzine liquide dans le tube et le volume gazeux a subi une diminution notable.

La benzine liquide finit par disparaître, en laissant une matière résineuse, en évidence à la surface du tube à effluve et du siphon intérieur. La condensation a lieu surtout dans l'intervalle des spires de la feuille de platine extérieure.

Cependant, au bout d'un certain nombre d'heures, surtout si l'on accroît beaucoup l'intensité des décharges, la teinte verte finit par s'éteindre, en laissant seulement subsister une lueur laiteuse, non analysable au spectroscope et de l'ordre de celle que manifestent les gaz ordinaires : ce qui arrive sans doute par suite de la destruction totale des dernières traces de benzine (ou des produits de condensation intermédiaires), qui maintenaient l'équilibre de dissociation du système.

Tous ces phénomènes peuvent être reproduits à volonté et au voisinage de la pression atmosphérique : ce qui est très caractéristique.

J'ai examiné spécialement les relations qui peuvent exister entre les phénomènes lumineux et la pluie de feu. Celle-ci se développe, en effet, dans les conditions ordinaires, en même temps que la luminescence de l'argon; elle apparaît surtout au bas des tubes et au voisinage de la surface du mercure et c'est dans cette région que la

lumière verte reparaît d'abord, lorsqu'on rétablit le courant après interruption. Ces phénomènes ont lieu pareillement, avec ou sans bouteille de Leyde, interposée dans la bobine d'induction.

Mais il n'y a là rien de nécessaire, ni dans l'existence de la pluie de feu, ni dans le voisinage du mercure. En effet, si l'on opère uniquement avec des courants de grande fréquence, au moyen du dispositif de M. d'Arsonval, et si l'on diminue progressivement la distance explosive des deux boules de laiton qui règlent le débit, la pluie de feu s'atténue, en même temps que la lueur devient moins brillante, et à un certain moment elle cesse complètement, la lueur étant devenue presque nulle au voisinage du mercure, tandis que la luminescence verte subsiste avec une certaine intensité dans la région supérieure. Si l'on interrompt alors le courant, toute lueur cesse et, si l'on rétablit le courant, la lumière reparaît d'abord dans la région supérieure.

Une fois la luminescence verte bien établie, les composés qui la développent sont stables par eux-mêmes; car il suffit, même après quatre mois de repos, sans avoir dérangé les appareils, de faire agir de nouveau l'effluve, pour que la luminescence se rétablisse aussitôt avec tout son éclat. Elle s'éteint d'ailleurs dès que l'on suspend l'action électrique.

Mais si l'on sépare le gaz de la matière condensée, le phénomène ne peut plus être reproduit immédiatement, ni sur l'un ni sur l'autre.

Le gaz ainsi séparé et renfermant les vapeurs des composés volatils, sans benzine liquide, étant soumis de nouveau à l'action de l'effluve sur le mercure et sous la pression normale, acquiert presque aussitôt une luminescence violacée spéciale, visible dans l'obscurité, et qui a coutume de précéder le développement de la belle luminescence verte en présence de la benzine. Cependant

celle-ci ne se reproduit pas alors : ce qui paraît indiquer que la matière condensée primitivement sur les parois des tubes renfermait l'un des produits nécessaires à l'équilibre.

Si, d'autre part, on réintroduit de l'argon neuf dans le tube renfermant cette matière condensée (exempte de benzine visible), la luminescence verte ne se reproduit pas non plus dans l'ensemble ; mais, au bout de quelque temps, on voit apparaître au voisinage du mercure, là où la pluie de feu est la plus intense, une teinte verte localisée, qui offre les raies spécifiques, quoique d'une façon peu distincte. Leur apparition est due sans doute à l'existence (ou à la régénération) d'une trace de benzine, plus ou moins modifiée. En effet, si l'on ajoute alors quelques gouttes de benzine liquide dans le tube qui renferme la matière condensée et l'argon neuf sur le mercure, il suffit d'une demi-heure d'effluve pour que la teinte verte reparaisse avec tout son éclat. Mais s'il y a un excès de benzine, le phénomène exige plusieurs heures pour reparaître.

Ces diverses observations, jointes au caractère limité de l'absorption de l'argon, accusent l'existence d'un équilibre complexe, où interviennent à la fois l'argon, le mercure et les éléments de la benzine ; ou plutôt un composé qui en dérive, c'est-à-dire une combinaison hydrocarbonée de l'argon, de l'ordre de l'acétylène, ou plus exactement de l'acide cyanhydrique, associée au mercure, et de même à l'état de dissociation électrique.

IIIe Partie. — Combinaison de l'argon avec les éléments du sulfure de carbone.

1. La connaissance de l'action du sulfure de carbone sur l'azote, soumis à l'effluve électrique, m'a engagé à essayer la même influence sur l'argon. L'expérience a pleinement réussi ; elle donne lieu à une combinaison plus rapide et

plus complète que celle produite par la benzine; ne paraissant pas limitée, comme celle-ci, par des phénomènes d'équilibre. Le mercure intervient chimiquement, dans un cas comme dans l'autre, ainsi que je l'ai reconnu par mes nouveaux essais.

2. J'ai opéré sur $6^{cc},55$ d'argon, aussi pur que possible et tel que la benzine, employée en une seule fois, n'y déterminait pas (sous l'influence dc l'effluve) une absorption directe supérieure à 9 centièmes. J'ai mis ce gaz en présence du sulfure de carbone liquide, vers 26°, température à laquelle la tension du sulfure de carbone s'élève à $0^{m},298$. On a tenu compte de celle-ci.

Après trois heures d'effluve, dans les conditions décrites plus haut à l'occasion de l'azote, l'absorption de l'argon (tension du sulfure de carbone déduite) s'élevait à 11 centièmes du volume initial. Après huit heures, elle a monté à 17 centièmes.

On a changé les gaz de récipient et l'on a ajouté une nouvelle dose de sulfure de carbone.

Une troisième réaction de l'effluve a porté l'absorption à.....	22	centièmes
Une quatrième réaction de l'effluve a porté l'absorption à.....	34	»
Une cinquième réaction de l'effluve a porté l'absorption à.....	39	»

On a changé de nouveau les gaz de récipient, on a ajouté une nouvelle dose de sulfure de carbone, et recommencé. L'absorption totale s'est élevée alors à 56 centièmes. L'argon ne représentait plus que $2^{cc},9$. Cette absorption a été mesurée après absorption de la vapeur de sulfure de carbone par la potasse imbibée d'alcool, et de la vapeur d'alcool par l'acide sulfurique concentré. Un accident a empêché de pousser plus loin cette expérience, qui avait duré soixante heures environ.

Mais il n'est guère douteux qu'elle ne fût terminée par

une absorption totale. Elle ne paraît pas limitée par une réaction inverse et elle n'est pas accompagnée, à la pression ordinaire, par une fluorescence visible en plein jour et susceptible de donner lieu (à la lumière diffuse) à des raies spectroscopiques spéciales.

3. Ces divers caractères distinguent l'absorption de l'argon par le sulfure de carbone, de son absorption par la benzine. En effet, celle-ci est plus lente et limitée par des réactions de dissociation, qui arrêtent l'action directe, vers 9 à 10 centièmes, avec l'argon pur. A la vérité, en séparant l'argon non absorbé de ses produits, on peut renouveler l'action, mais toujours péniblement. En outre, l'absorption de l'argon par la benzine détermine la formation d'une vapeur lumineuse, donnant, sous la pression atmosphérique, un beau spectre vert, visible en plein jour, dans lequel on distingue entre autres les raies de la vapeur de mercure; c'est-à-dire l'indice de la présence d'un composé mercuriel volatil, formé dans la réaction de l'argon sur le carbure d'hydrogène. Au contraire, on n'observe aucune fluorescence de ce genre, sous cette pression, pendant l'absorption de l'argon par le sulfure de carbone.

Cette luminescence constitue une différence essentielle entre la combinaison de l'argon avec les éléments du sulfure de carbone et sa combinaison avec les éléments de la benzine. L'azote ne donne, lui non plus, rien d'analogue.

4. J'ai soumis le produit de la réaction à un examen spécial. Ce produit renferme naturellement du mercure, sans que l'on puisse décider si cet élément est associé avec l'argon dans un même composé. Traité par le sulfure de sodium, il n'a pas fourni des réactions analogues à celles du sulfocyanure, sauf une coloration jaune peu marquée (après acidification) avec les persels de fer.

5. J'ai réussi à régénérer l'argon du composé que je viens de signaler. Dans cette recherche nouvelle, j'ai évité

de prendre le produit qui avait absorbé les premières doses du gaz, produit susceptible de renfermer l'azote, s'il en restait dans l'argon mis en œuvre.

J'ai opéré sur le second produit, lequel avait absorbé $1^{cc},2$ d'argon; j'ai soumis directement à l'action de la chaleur ce produit, dans les tubes mêmes où il s'était condensé sur le mercure, après évacuation complète des gaz et en opérant avec une flamme enveloppante, comme il sera dit plus loin, à l'occasion de l'azote et du sulfure de carbone (p. 28).

Tandis que cette opération, effectuée sur le produit de l'absorption de l'azote par le sulfure de carbone, n'avait fourni qu'un résidu insignifiant; au contraire, avec le produit de l'argon, j'ai obtenu $0^{cc},62$ (1), c'est-à-dire un volume égal à la moitié environ du gaz absorbé. Ce nombre est trop faible d'ailleurs, attendu qu'une partie très considérable du produit condensé échappe à l'action de la chaleur, à cause de l'impossibilité de faire bouillir le mercure jusque dans la partie inférieure et évasée des éprouvettes, où se trouve une portion de la matière transformée. La partie étranglée seule est portée vers 500°. Aussi les chiffres que j'indique ont-ils une signification purement qualitative, étant destinés à donner quelque idée de l'ordre de grandeur des phénomènes.

J'ajouterai que j'ai fait subir au produit condensé, dans l'intervalle annulaire des deux tubes, trois chauffages successifs au rouge sombre, en évacuant chaque fois les gaz produits, et en les recueillant séparément. Leur volume brut s'élevait à plusieurs centimètres cubes, à cause de la régénération du sulfure de carbone, circonstance qui assure l'élimination plus complète des autres gaz. Le pre-

(1) Après action de KOH alcoolisée, puis de CuCl acide : ce dernier n'a exercé aucune action, ce qui montre l'absence de l'oxyde de carbone.

mier chauffage a fourni, après réactions successives de la potasse alcoolisée, de l'acide sulfurique et du chlorure cuivreux acide et purification finale par la potasse :

	cc
Un volume égal à	0,41
Le second chauffage	0,20
Le troisième	0,01

La décomposition par la chaleur s'est trouvée ainsi épuisée, sur la portion de matière susceptible d'être chauffée au rouge sombre.

6. Pour vérifier si le gaz ainsi régénéré est réellement de l'argon, j'ai eu recours au seul caractère positif, réalisable immédiatement dans mes appareils : à savoir la production du spectre fluorescent, développé à la pression ordinaire par la benzine. J'ai mis en œuvre des tubes à effluve de dimensions réduites et tels que $0^{cc},40$ du gaz régénéré en premier lieu y occupassent une longueur de 5 ou 6^{cm}. En opérant ainsi, j'ai réussi, en effet, à constater avec la netteté la plus complète, toujours sous une pression voisine de la pression atmosphérique, la luminescence verte caractéristique de la combinaison entre l'argon et la benzine. Les $0^{cc},40$ ont été réduits d'ailleurs par là (en 8^{h}) à $0^{cc},35$: l'absorption ayant eu lieu avec la lenteur propre à l'argon et atteignant sensiblement la même limite. J'ai répété la même épreuve sur $0^{cc},12$ du gaz régénéré par le second chauffage, avec le même succès et en constatant également dans les deux cas l'existence des raies spécifiques de cette luminescence, développée à la lumière diffuse et au voisinage de la pression normale.

Cette expérience me semble capitale; car elle démontre que l'argon peut entrer dans une combinaison et en être régénéré, avec ses propriétés initiales.

SUR LA COMBINAISON DE L'AZOTE LIBRE AVEC LES ÉLÉMENTS DU SULFURE DE CARBONE ;

PAR M. BERTHELOT.

1. En poursuivant mes recherches sur l'argon, j'ai été conduit à reconnaître la combinaison directe de l'azote libre avec les éléments du sulfure de carbone. Cette combinaison a lieu par l'influence de l'électricité, employée sous forme d'étincelles, ou d'effluve.

2. Par exemple, on met en présence de l'azote pur (préparé au moyen du nitrite d'ammoniaque) et du sulfure de carbone, dans une éprouvette, sur le mercure, et l'on y fait passer un flux d'étincelles pendant plusieurs heures. En opérant sur 15^{cc} d'azote, sous la pression normale, volume porté à 25^{cc} (vers 20°) par l'addition d'une petite quantité de sulfure de carbone liquide, on voit se précipiter aussitôt du carbone et du soufre, mélangés avec des sous-sulfures de carbone condensés; en même temps, l'azote se fixe sur les produits.

Au bout de six heures d'étincelles, réglées par un interrupteur Marcel Deprez et une bobine d'induction, alimentée elle-même par un courant de dix ampères, j'ai observé une absorption d'azote s'élevant à 5^{cc}, et le phénomène n'avait pas atteint son terme.

Pour faire l'analyse des produits gazeux, on commence par absorber le sulfure de carbone au moyen de la potasse solide imbibée d'alcool : puis on absorbe la vapeur d'alcool par l'acide sulfurique concentré. On cherche enfin avec le chlorure cuivreux acide s'il y a de l'oxyde de carbone.

La présence du mercure n'est peut-être pas étrangère à la combinaison. En effet, les produits renferment une petite quantité de sulfocyanure de mercure, décomposable par le

sulfure de sodium, etc. On aurait dès lors

$$2\,CS^2 + 2\,Az + Hg = (CS^2Az)^2Hg.$$

Toutefois une partie notable de l'azote est fixée dans des composés plus condensés, que l'on peut envisager comme dérivés du sulfocyanogène : $n\,CS^2 + Az - m\,S$.

3. L'effluve électrique donne lieu à des résultats plus nets encore, attendu qu'elle ne précipite pas de carbone libre. En opérant pendant un temps suffisant, j'ai réussi à absorber la totalité d'un volume d'azote déterminé, sans résidu appréciable.

Les produits renfermaient également un peu de sulfocyanure. Les gaz ne donnent lieu pendant la réaction à aucune luminescence spéciale, je veux dire comparable à celle développée par l'argon et la benzine, dans les mêmes conditions.

4. Dans cet essai, après évacuation des gaz contenus dans le tube à effluve, et en évitant d'y laisser ensuite arriver la moindre trace d'air susceptible d'altérer les produits, j'ai chauffé les produits contenus dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes eux-mêmes, cet espace étant rempli de mercure.

Pour faire cette expérience on évacue d'abord, à l'aide d'une longue pipette, l'acide sulfurique étendu, renfermé dans le tube en forme de siphon, qui constituait le conducteur intérieur pendant la réaction de l'effluve : autrement, la présence de ce liquide s'opposerait à l'échauffement. On achève d'enlever les dernières traces de liquide à l'aide d'un tortillon de papier. On opère ensuite à l'aide d'une flamme enveloppante, par exemple, au moyen d'un bec de gaz, dont on promène la flamme tout autour, en commençant par la partie supérieure du tube. Avec quelques précautions on peut ainsi chauffer le système jusqu'à une température supérieure au point d'ébullition

du mercure et qui s'est élevée jusque vers 500° et au-dessus, d'après mon estimation.

Cette opération avait pour but de décomposer les produits condensés. Elle a régénéré, en effet, un volume sensible de sulfure de carbone. On a fait agir sur le gaz d'abord la potasse alcoolisée pour absorber ce composé, puis le chlorure cuivreux acide, pour absorber une petite quantité d'oxyde de carbone (provenant de l'attaque des matériaux du verre); le résidu gazeux représentait environ 2 centièmes du volume de l'azote absorbé. Cet élément n'avait donc pas été régénéré en dose notable, dans ces conditions, aux dépens du composé sulfocarboné; pas plus qu'il ne l'est de la benzine traitée de même, soit par la chaleur seule, soit par l'acide sulfurique concentré, après que la benzine a absorbé l'azote sous l'influence de l'effluve : ce que j'ai spécialement vérifié.

.....

NOUVELLES RECHERCHES SUR LES RELATIONS THERMOCHIMIQUES ENTRE LES ALDÉHYDES, LES ALCOOLS ET LES ACIDES;

PAR MM. BERTHELOT ET RIVALS.

Quelles relations thermochimiques existent entre les aldéhydes et les fonctions qui peuvent en être dérivées, soit par hydrogénation, telles que celle des alcools, soit par oxydation, telles que celle des acides? C'est ce que l'un de nous a cherché à définir d'abord par l'étude de l'aldéhyde ordinaire et du glucose, et que les déterminations de MM. Louguinine, de Forcrand et Stohmann, sur les séries valérique, glycolique et benzoïque, permettent de

connaître pour quelques autres groupes, malheureusement trop peu nombreux. Nous avons entrepris de nouvelles expériences, afin d'élargir le problème, en en multipliant les données par son extension aux séries salicylique, camphénique et pyromucique. Ce sont ces résultats que nous nous proposons de présenter aujourd'hui; puis nous les rapprocherons des faits déjà connus, de façon à les généraliser.

I. — Série salicylique.

1. Comparons l'alcool, l'aldéhyde et l'acide, qui offrent entre eux des relations régulières.

La *saligénine*, $C^7H^8O^2$, est l'alcool fondamental de cette série. Nous avons purifié un échantillon.

Ce corps, bien cristallisé, a fourni les nombres suivants à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	67,72	67,74
H.....	6,48	6,45

On a fait d'abord deux déterminations de la chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique, lesquelles ont fourni, à volume constant :

	Poids de matière employé.		Quantité de chaleur observée		pour une molécule à volume constant.
				pour 1gr	
		Brute.....	6633,8		
		Correction (fer,			
(1)	0gr,9468	ac. azotique)..	52,5		
		Réelle.....	6581,3	6821,4 cal	
		Brute.....	6668,9		
(2)	1gr,0002	Correction....	53,3		
		Réelle.....	6815,6	6814,3	
		Moyenne.....		6817,85	845cal,4

Une autre série de mesures, sur un corps moins pur, a fourni 6810^{cal} pour 1^{gr} : nous adopterons la première série.

Ces chiffres répondent à l'équation :

$$C^7H^8O^2 + 16O = 7CO^2 + 4H^2O.$$

D'où l'on déduit :

Chaleur de combustion à poids constant..... $846^{Cal},0.$

Formation par les éléments.

C^7 (diamant) $+ H^8 + O^2 (124^{gr}) = C^7H^8O^2$ crist..... $+ 90^{Cal},1.$

Pour le corps dissous, suivant notre ancienne détermination de sa chaleur de dissolution, on aura dès lors : $+ 86^{Cal},9.$

Rappelons que, d'après les mesures thermochimiques, la saligénine est à la fois alcool et phénol (BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série. t. VII, p. 171). Sa chaleur de formation est beaucoup plus faible que celle du phénol diatomique isomère, l'orcine, composé également cristallisé, qui répond à $+111^{Cal},4$; l'écart étant de $+21^{Cal},3$.

On observe une différence analogue entre l'alcool benzylique (liquide), formé par les éléments

Avec un dégagement de..... $+ 40^{Cal},8,$

et le crésol (ortho) cristallisé, formé

Avec un dégagement de..... $+ 56^{Cal},3;$

le crésol (para) donne : $+ 55^{Cal},7.$

L'écart entre l'alcool et le phénol isomère est ici de $+15^{Cal}$; la solidification de l'alcool benzylique le diminuerait un peu.

En tous cas, la transformation de la fonction alcoolique

en fonction phénolique répond à un dégagement de chaleur considérable, corrélatif de l'accroissement de stabilité, et de la tendance plus prononcée vers la fonction acide. Rappelons que ces diversités répondent à une substitution différente, accomplie dans la molécule benzénique génératrice et se traduisent par des formules atomiques que chacun écrira sans difficulté.

Elles ne correspondent nullement, d'ailleurs, au rapprochement que l'on a parfois cherché à établir entre les alcools tertiaires et les phénols. En effet, la chaleur de formation du triméthylcarbinol *solide*, type des alcools tertiaires, a été trouvée égale à $+ 89^{Cal},4$; celle de l'alcool isobutylique *liquide*, alcool primaire, étant $+ 85^{Cal},5$: l'écart entre ces deux isomères ne doit guère surpasser la chaleur de solidification, qui accroît la chaleur de formation de l'alcool tertiaire; elles sont en tout cas très voisines.

Si l'on observe, en outre, que les alcools tertiaires sont moins stables que les alcools primaires, à l'inverse de ce qui arrive pour les phénols, comparés aux alcools isomères, on voit que le rapprochement entre les phénols et les alcools tertiaires repose sur des fictions de formules, peu conformes à la réalité des faits.

2. L'*aldéhyde salicylique*, $C^7H^6O^2 = 122$, dérivé normal de la saligénine, nous a fourni, ce corps étant liquide et rectifié avec soin, les résultats suivants :

Analyse du produit

	Trouvé.	Calculé.
C	68,4	68,8
H	5,1	4,9

La chaleur de combustion, à volume constant, a été mesurée dans la bombe, ce qui a fourni :

	Poids de matière.		Quantité de chaleur observée	pour 1gr.	pour une molécule à volume constant.
	gr	Brute.....	8212,5		
(1)	1,2330	Correction..	57,9		
		Réelle.....	8154,6	6613,6 cal	
		Brute.....	6651,5		
(2)	0,9942	Correction..	54,0		
		Réelle.....	6597,5	6635,9	
		Brute.....	6674,5		
(3)	1,0028	Correction..	55,0		
		Réelle.....	6620,5	6602,0	
		Moyenne.....		6617,2	807Cal,3

ce qui répond à

$$C^7H^6O^2 + 15O = 7CO^2 + 3H^2O.$$

D'où l'on déduit

Chaleur de combustion à pression constante..... 807,6.

De là résulte, pour la chaleur de formation par les éléments :

C^7 (diamant) $+ H^6 + O^2 = C^7H^6O^2$ liquide.... $+ 59^{Cal},5$.

Ce corps est à la fois aldéhyde et phénol.

Si on le compare à son isomère, l'acide benzoïque, dont la chaleur de formation (à l'état liquide) est égale à $+9^{Cal},19$, on observe que le passage de la fonction aldéhyde-phénol à la fonction acide dégage $+31^{Cal},6$. L'écart est considérable et même bien plus grand que pour le passage de la fonction d'alcool-phénol à celle de phénol diatomique.

On voit par là une nouvelle preuve à l'appui de l'observation faite plus haut, que l'apparition de la fonction acide répond à un dégagement de chaleur, pour deux corps isomères de composition et de formule données. Il est facile de traduire cette relation dans les notations atomiques.

Dans le but de comparer l'aldéhyde salicylique à l'acide correspondant, nous rappellerons la chaleur de formation, par les éléments, de l'*acide salicylique* (solide), soit $+132^{Cal},1$; valeur déterminée par l'un de nous. On a dès lors :

	C
Alcool, $C^7H^8O^2$ sol. $+ O = C^7H^6O^2$ ald. liq. $+ H^2O$ liq. dég.	$+ 38,7$
Aldéh., $C^7H^6O^2$ liq. $+ O = C^7H^6O^2$ solide.....	$+ 72,6$
Alcool solide changé en acide solide et eau.....	$+111,0$

Pour un même état solide, on aurait donc, dans les réactions séparées : $+38^{Cal},4 + S$, et $+72^{Cal},6 - S$; S étant la chaleur de solidification de l'aldéhyde. On reviendra sur ces valeurs.

On a encore pour l'hydrogénation de l'aldéhyde changé en alcool :

$C^7H^6O^2$ liquide $+ H^2 = C^7H^8O^2$ solide..... $+ 30^{Cal},6$.

II. — Série pyromucique.

Cette série est fort intéressante par ses relations avec les hydrates végétaux renfermant 5 atomes de carbone. Nous avons étudié l'aldéhyde et l'acide, l'alcool ne présentant pas un caractère suffisamment défini pour nos études.

1. *Acide pyromucique :* $C^5H^4O^3 = 112$, bien défini et bien cristallisé.

Chaleur de combustion à volume constant

Poids de matière.		Quantité de chaleur observée	pour 1gr.	pour une molécule.
	Brute	4236,6		
gr 0,9534	Correction..	35,5		
	Réelle.....	4201,1	cal 4406,4	
	Brute	5395,3		
1,2128	Correction..	37,7		
	Réelle.....	5357,7	4417,5	
	Brute	6196,6		
1,3934	Correction..	38,5		
	Réelle.....	6158,1	4419,5	
	Moyenne.....		4414,4	$494^{Cal},4$

D'où chaleur de combustion à pression constante : 493,4.
Chaleur de formation à partir des éléments

$$C^5 + H^4 + O^2 = C^5H^4O^2 \text{ crist} \ldots\ldots\ldots +115^{Cal},7.$$

L'acide mucique, $C^6H^{10}O^8$, d'après M. Stohmann, répond à +426,9; si l'on en retranche la chaleur de formation de CO^2 et de $3\,H^2O$, soit +301,3, on trouve +115,6; c'est-à-dire la même valeur sensiblement qui vient d'être observée pour l'acide pyromucique. Cette relation est conforme à la formation de la plupart des acides pyrogénés, telle que l'un de nous l'avait signalée il y a trente ans.

2. *Aldéhyde* (furfurol) $C^5H^4O^2 = 96$. — Rectifié à point fixe et analysé.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	62,43	62,50
H.....	4,25	4,16

On a fait quatre séries de combustion sur des produits différents; on supprime le détail pour abréger.

	cal
Première série pour 1^{gr}, combustion à volume constant.	5831,6
Deuxième série	5833,0
Troisième série (autre préparation)	5831,6
Quatrième série (nouvelle rectification)	5832,5
Moyenne générale	5832,2

D'où l'on déduit

$$C^5H^4O^2 + 10\,O = 5\,CO^2 + 4\,H^2O.$$

Chaleur de combustion à pression constante et à volume constant, pour le poids moléculaire : $+559^{Cal},8$.

Formation par les éléments

$$C^5 \text{ (diamant)} + H^4 + O^2 \ldots\ldots \quad +49^{Cal},7$$

Observons d'abord que le furfurol renferme l'hydrogène et le carbone dans les proportions de l'eau; si l'on retranche sa chaleur de formation de la chaleur de formation correspondante de l'eau, soit $+138^{Cal}$, il reste $+88^{Cal},3$. Tel est *l'excès d'énergie que possède une molécule de furfurol, envisagé comme hydrate de carbone;* ou, si l'on aime mieux, l'excès de sa chaleur de combustion sur celle du carbone qui le constitue.

Rappelons que le glucose, $C^6H^{12}O^6$, envisagé de même, présente un excès d'énergie très voisin, soit : $+91^{Cal},4$.

Le pyrogallol, $C^6H^6O^3$, avec une fonction fort différente, donne de même : $+77,5$.

L'acide acétique solide, plus différent encore, fournit : $+18,3$ pour C^2, c'est-à-dire $+54,9$ pour $3C^2$, etc.

Ainsi les composés qui répondent à la formule des hydrates de carbone, avec les fonctions les plus diverses, renferment, en général, un excès d'énergie, et par suite un excès de chaleur de combustion, par rapport au carbone qui les constitue; circonstance fort essentielle à mettre en évidence dans toutes les études relatives à la chaleur animale, et même à l'estimation du pouvoir calorifique des matières combustibles.

En outre, les valeurs ci-dessus montrent que cet excès, rapporté à un même nombre d atomes de carbone, est le plus élevé possible pour les fonctions d'alcool et d'aldéhyde; il diminue pour la fonction phénol et diminue encore davantage pour la fonction acide; chacun de ces changements de fonction répondant à un dégagement de chaleur propre, même pour des corps isomères.

Il existe un hydrate de carbone plus voisin que tout autre du furfurol, c'est l'arabinose, $C^5H^{10}O^5$; on sait, en effet, que, sous l'influence des acides, l'arabinose se sépare en grande partie en furfurol et eau

$$C^5H^{10}O^5 = C^5H^4O^2 + 3H^2O;$$

les deux tiers, au moins, de son poids étant susceptibles d'éprouver cette métamorphose. Or, la formation de l'arabinose par les éléments dégage $+259,4$ (1), tandis que celle de $5H^2O$ développerait $+345,0$; soit un excès de $+85,6$ ou $+17,1 \times 5$. Cet excès est de l'ordre de celui du glucose : $+15,3 \times 6$. On voit, en même temps, que la transformation de l'arabinose en furfurol ne donne lieu qu'à un phénomène thermique très faible, soit $-2^{Cal},2$; chiffre qui ne doit guère s'éloigner de la chaleur de solidification (inconnue) du furfurol. La transformation, rapportée au même état des deux composés, répondrait donc à un effet thermique sensiblement nul.

Cette circonstance nous a engagés à examiner la chaleur de formation du produit bien connu de la polymérisation du furfurol. On sait, en effet, que cet aldéhyde se transforme spontanément en une matière humique spéciale. Nous avons à notre disposition un échantillon conservé en vase clos depuis plusieurs années et en apparence solidifié, pesant 22^{gr}; mais il contenait encore un liquide

(1) BERTHELOT et MATIGNON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXI, p. 412.

à l'état de mélange. On l'a distillé dans le vide, au bain-marie, entre 65°-75°. Le résidu fixe, noir, brillant et friable, formait seulement le dixième du produit primitif. Deux analyses ont fourni :

		Rapports $(C^{15}H^{10}O^5)^n$.
C.....	66,57	66,67
H.....	3,98	3,70
O.....	29,44	29,63
	100,00	

Cendres 1,33 (provenant de l'attaque lente du verre).

Ces nombres répondent à la condensation de 3 molécules de furfurol, avec perte d'eau :

$$3C^5H^4O^2 - H^2O = 270^{gr}.$$

Ce produit, brûlé dans la bombe, a fourni par gramme (2 essais), à pression constante et volume constant : $6237^{Cal},8$,

C'est-à-dire pour le poids atomique 270^{gr}.. $+1684^{Cal},2$

On en déduit la chaleur de formation par les éléments, $+75,3$. De là résulte des remarques intéressantes. En effet, si nous ajoutons à cette dernière celle de H^2O, $+69,0$, le total monte à $+144,3$.

Or, cette somme, comparée à la chaleur de formation de $3C^5H^4O^2$, soit $+149,1$, montre que la formation pyrogénée du composé condensé, avec production d'eau, serait accompagnée par une absorption de $-4,8$. Un tel nombre est bien faible, relativement aux chiffres observés $1679^{Cal},4$ et $1684,2$, dont il représente la différence : elle ne surpasse guère les erreurs d'expérience.

Comparons maintenant la formation de l'aldéhyde à celle de l'acide pyromucique

$C^5H^4O^2$ liquide $+ O = C^5H^4O^3$ crist., dégage... $+66^{Cal},0$.

Ce chiffre doit être diminué de la chaleur de solidification de l'aldéhyde.

Nous avons trouvé encore que la dissolution du furfurol dans vingt-deux fois son poids d'eau à 6° dégage seulement $+0^{Cal},13$.

L'action de la potasse ($KOH = 2^{lit}$) étendue sur cette dissolution n'a produit aucun effet thermique appréciable.

III. — Série camphénique.

1. D'après les déterminations de l'un de nous, la chaleur de formation par les éléments de l'alcool campholique (bornéol)

$C^{10}H^{18}O$, est égale à..... $+97^{Cal},3$,

celle de l'aldéhyde (camphre) étant $+80,3$.

On tire de là

$C^{10}H^{18}O$ crist. $+ O = C^{10}H^{16}O$ crist. $+ H^2O$ liq.. $+52^{Cal},0$
$C^{10}H^{16}O + H^2 = C^{10}H^{18}O$..... $+17^{Cal},0$

Nous avons ajouté à ces mesures la chaleur de transformation du camphre en acides, tant par fixation d'oxygène que par fixation d'eau.

2. *Acides camphiques,* $C^{10}H^{16}O^2$. — L'oxydation indirecte du camphre, par la potasse alcoolique, pendant la synthèse de l'alcool campholique, a fourni à l'un de nous l'acide camphique, qui a été étudié depuis par Montgolfier. MM. Goldschmidt et Zürrer et MM. Kachler et Spitzer ont préparé dans ces dernières années des acides identiques, ou isomères : l'un obtenu, en traitant le camphre dibromé en solution alcoolique par l'amalgame de sodium, réaction fort analogue à la précédente; l'autre, en opérant la saponification du nitrile campholénique, dérivé de la camphoroxime.

En reprenant la dernière réaction, M. Béhal a obtenu

deux acides camphiques isomères, qu'il a désignés sous le nom d'*acides camphoréniques*. Il a eu l'obligeance de nous en remettre des échantillons bien définis et purifiés avec soin; nous les avons brûlés dans la bombe calorimétrique.

Nous avons obtenu, pour le poids moléculaire, 168^{gr}.

Chaleur de combustion :

Acide cristallisé, fusible à 50°.

Poids de matière.	Chaleur dégagée pour 1^{gr}. (corrigée).
0,7652	8118^{Cal},6
0,8531	8121^{Cal},8
Moyenne.....	8120^{Cal},2

Chaleur de combustion à volume constant. 1364^{Cal},2
» à poids constant... 1365^{Cal},9

Chaleur de formation par les éléments :

Acide cristallisé $C^{10}H^{16}O^2 = 168$..... +129^{Cal},1

Acide liquide.

Poids de matière.	Chaleur pour 1^{gr}.
0,6450	8088^{Cal},6
0,8573	8120^{Cal},3
Moyenne.....	8104^{Cal},4

Chaleur de combustion à volume constant. 1361^{Cal},5
» à poids constant.. 1363^{Cal},3

Chaleur de formation par les éléments. +131,7

Les chaleurs de formation des deux acides sont très voisines et leur écart ne se distingue guère des erreurs d'expérience. Cependant, on doit remarquer que l'acide cristallisé a une chaleur de formation moindre, et qui serait susceptible d'être encore abaissée par sa fusion. En

admettant que cette dernière absorbe environ -4^{Cal}, il y aurait une différence de 6^{Cal} entre les deux acides isomères. Nous noterons cette différence, en rappelant qu'elle est du même ordre que celle des acides maléique et fumarique, cités à ce propos par M. Béhal.

D'après le nombre obtenu avec l'acide solide, on aura pour la fixation de l'oxygène sur l'aldéhyde campholique (camphre)

$$C^{10}H^{16}O \text{ sol.} + O = C^{10}H^{16}O^2 \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots + 48,8$$
$$\text{»} \qquad\qquad \text{isomère liq.} \ldots + 51,4$$

La fixation de l'oxygène sur l'alcool campholique (bornéol) dégage

$$C^{10}H^{18}O \text{ sol.} + O^2 = C^{10}H^{16}O^2 \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} \ldots\ldots\ldots + 100,8$$
$$\text{»} \qquad\qquad\qquad\qquad \text{isomère liq.} \quad + 103,4$$

Reste à étudier le troisième isomère, ou olide, dont la fonction est différente.

On a encore pour l'acide camphorique :

$$C^{10}H^{16}O + O^2 = C^{10}H^{16}O^4 \ldots\ldots + 170,9 \qquad \text{ou} \qquad + 57,0 \times 3$$

3. *Acide campholique*, $C^{10}H^{18}O^2$. — Cet acide résulte de l'hydratation du camphre, accomplie sous l'influence des alcalis. M. Guerbet a eu l'obligeance de nous en donner un très bel échantillon.

	Analyse.	Calcul.
C.....	70,2	70,5
H.....	10,15	10,5

Nous avons obtenu par la combustion de ce corps dans la bombe

Poids de matière.	Chaleur pour 1^{gr}.
0,6849	8290,0
0,7790	8285,8
0,8888	8308,4
	8294,7

Chaleur de combustion à volume constant, pour 170^{gr}. $+1410^{Cal},1$
» pression constante..... $+1409^{Cal},2$

Formation par les éléments..... $+154,8$

On a dès lors :

$C^{10}H^{16}O$ sol. $+ H^2O$ liq. $= C^{10}H^{18}O^2$ sol... $+5,5$
H^2O sol..... $+4,1$

Ces nombres sont du même ordre de grandeur que la chaleur de transformation analogue du glyoxal en acide glycolique.

$C^2H^2O^2$ sol. $+ H^2O$ liq. $= C^2H^4O^3$ sol..... $+6,1$
H^2O sol..... $+4,7$

Le Tableau suivant résume toutes les données observées jusqu'ici dans les métamorphoses d'aldéhydes en alcools et en acides, par hydrogénation, oxydation, hydratation.

Aldéhyde.	+ H² (alcool).	+ O (acide).	+ H²O (acide).	Remarques.
Éthylique, C^2H^4O.....	+12,8	+ 60,1	»	Composés liquides.
Valérique, $C^5H^{10}O$.....	+17,3	+ 60,4	»	Id.
Crotonique, C^4H^6O	»	+ 63,8	»	Id.
Benzylique, C^7H^6O.....	+15,4	+ 68,8 — S	»	Aldéhyde liquide, acide solide.
Campholique, $C^{10}H^6O$.....	+16,7	+ 48,8	+4,1	Tous composés solides.
Glycolique, $C^2H^2O^2$ (glyoxal)...	+27,1 pour $2H^2$ (Glycol) ou +13,5 × 2	+112,4 pour 2O (Ac. oxalique) ou + 56,2 × 2	+4,7	Tous composés solides (sauf le glycol). Le glyoxal est deux fois aldéhyde.
»	»	+ 45,6 pour O (Ac. oxyglycolique)		
Salicylique, $C^7H^6O^2$.....	+30,6	+ 72,6	»	Aldéhyde liquide; alcool, acide solide. Tous ces composés réunissent la fonction phénol avec leur autre fonction.
Quinon, $C^6H^4O^2$	+40,3	»	»	Fonction de l'alcool : phénoldiatomique.
Pyromucique, $C^5H^4O^2$.....	»	+ 66,0	»	Aldéhyde liquide. Fonction mixte.
Arabinose, $C^5H^{10}O^5$.....	+14,7	»	»	
Glucose, $C^6H^{12}O^6$.....	+17,7	»	»	

1° D'après ce Tableau le changement d'un aldéhyde proprement dit en alcool, par fixation de H^2, dégage de 13^{Cal} à 17^{Cal} : en moyenne $+15^{Cal}$ environ dans les séries grasses; et cela pour les alcools polyatomiques étudiés, aussi bien que pour les alcools monoatomiques.

Le camphre appartient sous ce point de vue à la série grasse; ainsi que l'indique d'ailleurs la synthèse directe et bien connue des carbures $C^{10}H^{16}$ au moyen du carbure amylénique, C^5H^8, polymérisé. Mais on sait que le camphre fournit le passage entre cette série et la série benzénique, par sa transformation facile en cymène.

Si je rappelle ce double groupe de réactions, c'est que les chimistes oublient trop souvent le premier dans leurs raisonnements, pour s'attacher exclusivement aux formules schématiques déduites du second. Le caractère trop exclusif d'un tel point de vue est mis en évidence par cette circonstance que, dans la série benzénique, la chaleur dégagée par la fixation de H^2, avec formation d'alcool ou de phénol, est beaucoup plus forte : soit $+40^{Cal}$ pour le quinon, $+30^{Cal}$ pour l'aldéhyde salicylique.

2° Le changement d'un aldéhyde en acide, par fixation de O, dégage de 60^{Cal} à 68^{Cal}; sauf pour l'aldéhyde campholique, qui appartient à un groupe doué de caractères spéciaux et fournit seulement $+48,8$. Les considérations ingénieuses, développées par M. Béhal, trouveraient ici leur justification; surtout si on les présente à un point de vue plus général, celui du caractère incomplet (fonction éthylénique) de la série camphénique, caractère qui n'est nullement subordonné au type hexagonal des formules et qui s'explique plus clairement encore, en dérivant le camphre directement de la série amylique.

Quoi qu'il en soit, l'aldéhyde campholique se rapproche par là de l'aldéhyde glycolique, corps doublement incomplet comme le camphre, et dont le changement en un premier acide $C^2H^2O^3$, par fixation d'oxygène, dégage

+45,6; cet acide (oxyglycolique) étant encore un corps incomplet, capable de développer +66,8, c'est-à-dire le chiffre normal, en fixant un second atome O pour devenir acide oxalique. Au contraire, l'aldéhyde salicylique surpasse tous les autres aldéhydes en devenant acide : $+72^{Cal},6$. Les acides qui répondraient aux hydrates de carbone n'ont pas été étudiés à ce point de vue : ils seront fort intéressants.

3° Si nous envisageons l'oxydation par rapport aux alcools dans ses deux degrés successifs : formation de l'aldéhyde et formation de l'acide, nous trouvons que le premier degré dégage en général moins de chaleur que le second. Il comporte d'ailleurs une inégalité dans le nombre des molécules

$$C^2H^6O + O = C^2H^4O + H^2O,$$
$$C^2H^6O + O^2 = C^2H^4O^2 + H^2O.$$

Alcools.	Aldéhyde. O fixé.	Acide. 2 O fixés.	Excès du 2e O.	Remarques.
Éthylique.....	+ 56,2	+ 116,3 ou 58,1 × 2	+ 60,1	
Valérique.....	+ 51,7	+ 119,9 ou 59,9 × 2	+ 68,2	
Benzylique.....	+ 53,6	+ 122,4 ou 61,2 × 2	+ 68,8	Changement d'état de l'alcool liquide en acide solide.
Campholique.....	+ 52,3	+ 107,1 ou 50,5 × 2	+ 48,8	
Glycolique.. 1er groupe.	»	+ 117,0 ou 58,5 × 2		Même observation.
Glycolique.. 2e groupe.	+ 110,9 ou 55,4 × 2	+ 223,3 ou 55,8 × 4	+ 112,4 ou 56,2 × 2	Même observation.
Salicylique.....	+ 38,4	+ 111,0 ou 55,5 × 2	+ 72,6	1er changement de l'alcool solide en aldéhyde liquide.

Il est facile de traduire ces résultats dans le langage des substitutions atomiques et d'en tirer, soit les conséquences générales relatives au changement de fonction, soit les conséquences spéciales et déjà signalées plus haut, relativement à la série benzénique (composés salicyliques) et à la série camphénique (acide campholénique), chacun fera aisément ces calculs.

On remarquera encore que toutes ces fixations d'oxygène dégagent moins de chaleur que l'oxydation de l'hydrogène libre; mais les nombres se rapprocheraient beaucoup, si l'on pouvait retrancher de cette dernière, la chaleur de liquéfaction de l'hydrogène, afin de rendre les états physiques comparables.

Au contraire, la fixation de l'hydrogène sur les aldéhydes, pour former les alcools dans la série grasse, dégage des nombres fort inférieurs à la formation de l'eau : ce qui signifie que le composé formé conserve disponible une dose notable de l'énergie correspondante, pour ses oxydations ultérieures.

.....

SUR LES LACTONES OU OLIDES CAMPHOLÉNIQUES;

PAR MM. BERTHELOT ET RIVALS.

Le Mémoire précédent renferme les résultats de nos expériences sur la chaleur de formation et les relations thermochimiques des divers alcools, aldéhydes et acides, et particulièrement sur les dérivés de la série camphénique, tels que les acides campholique et camphiques ou campholéniques. L'obligeance de M. Béhal nous permet d'ajouter à cette étude celle de nouveaux corps, fort importants par leurs relations avec les acides campholéniques, avec lesquels ils sont isomériques. Ce sont les lactones ou olides,

$C^{10}H^{16}O^2$, anhydrides qui peuvent être dérivés d'un acide oxycampholique, $C^{10}H^{18}O^3$, mais avec un caractère spécial, commun à toute une catégorie de composés analogues, dont les anhydrides sont beaucoup plus stables que les acides normaux; ces derniers se déshydratant fort aisément, et même parfois spontanément.

Nous avons examiné le composé inactif et le composé dextrogyre.

1. Le lactone inactif fond à 30°; mais les manipulations nécessaires pour le peser et l'introduire dans la bombe calorimétrique l'amènent à un état gélatineux, demi-fondu, et mal défini physiquement, parce que nous avons dû le fondre au préalable et que sa solidification n'est pas complète, même après un temps assez long. M. Béhal ayant purifié et analysé lui-même le produit à notre intention, nous n'avons pas cru utile de répéter son analyse. Voici les résultats observés dans la combustion de ce corps :

Poids des matières.	Chaleur pour 1^{gr}.
^{gr}	^{cal}
0,6916	8028,8
0,8531	8031,4
0,9841	8033,5

La chaleur de combustion pour une molécule (166^{gr}) a a été trouvée

A volume constant.....	$+1349^{Cal},4$
A pression constante.....	$+1351^{Cal},2$

D'où résulte la chaleur de formation par les éléments : $+143^{Cal},8$.

2. Le lactone dextrogyre a été étudié pareillement.

L'analyse de l'échantillon a donné

	Trouvé.	Calculé.
C.....	71,3	71,4
H.....	9,65	9,5

La combustion dans la bombe a fourni

Poids de matière.	Chaleur pour 1gr.
gr	Cal
0,5856	8057,0
0,8084	8075,7
1,0541	8085,2
Moyenne.....	8072,6

On déduit de ces données

	cal
Chaleur de combustion à volume constant..	+1356,1
» à pression constante	+1354,1
Chaleur de formation par les éléments.....	+ 140,9

Entre les deux isomères, la différence ne surpasse pas les erreurs d'expérience : il n'y a donc pas lieu d'insister.

Comparons-les aux acides campholéniques.

L'acide cristallisé, d'après ce qui a été dit plus haut, a pour chaleur de formation..... $+129^{Cal},1$

L'acide liquide a pour chaleur de formation.... $+131^{Cal},7$

Il en résulte que les lactones ont des chaleurs de formation notablement plus fortes que celles des acides isomères; l'écart mesuré entre l'acide liquide et le lactone inactif, par exemple, étant $143,8 - 131,7 = +12,1$.

La chaleur de formation du lactone est donc notablement supérieure à celle de l'acide isomère.

Une relation opposée existerait, d'après un calcul probable, entre l'acide acrylique et le lactide isomère. Mais pour établir ces comparaisons sur une base solide, il faudrait posséder des données plus multipliées et notamment connaître l'hydrate du lactone campholénique, c'est-à-dire l'acide instable $C^{10}H^{18}O^3$, ainsi que ses chaleurs de formation et la chaleur de formation de ses sels.

Les problèmes que soulève cet ordre d'anhydrides sont d'autant plus intéressants qu'il comprennent la formation d'anhydrides d'ordre minéral fort importants, tels que les acides carbonique CO^2, sulfureux SO^2, arsénieux As^2O^3,

lesquels se produisent en fait de préférence à leurs hydrates typiques, inconnus ou instables, CH^2O^3, SH^2O^3, $As^2H^2O^4$. On doit même en rapprocher les rapports existant entre les acides monobasiques RO^3H et les acides tribasiques RO^4H^3, dont les premiers représentent des anhydrides.

Le mécanisme qui détermine la formation des uns et des autres se rattache à la Thermochimie, et l'étude des types multiples de la Chimie organique paraît appelée à les éclaircir. Il y a là tout un ordre de recherches à poursuivre.

SUR LES CHALEURS DE DISSOLUTION ET DE NEUTRALISATION DES ACIDES CAMPHOLÉNIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai mesuré la chaleur de neutralisation des acides campholéniques, en opérant sur les acides purs et sur les acides dissous dans l'eau. Leur solubilité est si faible que les nombres qui suivent ne doivent être regardés que comme approximatifs, parce qu'ils reposent sur des différences thermométriques très petites. J'ai opéré vers 22°.

1. *Acide campholénique liquide.* — 1^{lit} renfermait $0^{gr},94$: soit 180^{lit} environ pour un équivalent :

La liqueur $+\frac{1}{2}$ NaOH étendue a fourni.....	$+ 6^{Cal},5$
» $+$ NaOH étendue a fourni	$+ 13^{Cal},2.$

Un excès de NaOH est sans effet.

Ce sont les caractères d'un acide monobasique normal.

L'acide pur, pris sous le poids de 5^{gr}, a été dissous dans une dissolution étendue de soude employée en excès; ce qui a dégagé $+ 13^{Cal},4$. L'écart entre ce nombre et $13^{Cal},2$ est trop minime, eu égard aux conditions expé-

rimentales, pour en conclure autre chose; si ce n'est que la chaleur de dissolution de cet acide dans l'eau est faible.

2. *Acide campholénique solide.* — 1^{lit} renfermait $0^{gr},73$; soit 230^{lit} environ pour 1 équivalent

La chaleur de neutralisation a été trouvée... $+13^{Cal},2$.

Ce chiffre était la moitié pour $\frac{1}{2}$ NaOH; il n'a pas été accru par un excès d'alcali : phénomènes qui caractérisent un acide monobasique normal.

5^{gr} de l'acide cristallisé, dissous dans NaOH étendue, ont dégagé pour une molécule : $+10^{Cal},0$; d'où résulte la chaleur de dissolution moléculaire : $-3^{Cal},2$.

3. *Acide campholique.* — 1^{lit} renfermait $0^{gr},166$; soit 1000^{lit} environ pour 1 équivalent.

Cette liqueur était trop diluée pour permettre une mesure précise. Je n'ai pu obtenir qu'une variation thermométrique de $0°,01$, répondant à une chaleur de neutralisation comprise entre $+10^{Cal}$ et 15^{Cal}, c'est-à-dire probablement normale. La chaleur de dissolution de l'acide solide dans NaOH étendue a été mesurée sur 5^{gr}, en opérant sur des liqueurs moins diluées. Elle a été trouvée, pour une molécule : $+10^{Cal},0$.

RELATIONS THERMOCHIMIQUES ENTRE LES ÉTATS ISOMÉRIQUES DU GLUCOSE ORDINAIRE;

PAR M. BERTHELOT.

1. D'après les recherches de M. Tanret, présentées à l'Académie (*Comptes rendus*, t. CXX, p. 1060), il existe trois états isomériques du glucose ordinaire, que ce savant désigne par les lettres α, β, γ. Ces trois états sont caractérisés par le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions, faites à froid et observées immédiatement, soit :

Pour le glucose (α), hydraté ($C^6H^{12}O^6, H^2O$), tel qu'il est connu généralement, ou le même déshydraté sans fusion, à basse température : $\alpha_D = +106°$;

Pour le glucose (β), produit de la transformation du précédent à une température de 100° au plus : $\alpha_D = 52°,5$;

Pour le glucose (γ), produit de la transformation opérée à 110° : $\alpha_D = +22°,5$.

Les dissolutions des glucoses α et γ, abandonnées à elles-mêmes, au bout d'un certain nombre d'heures (cinq à six heures), acquièrent un pouvoir rotatoire identique à celui du glucose β, soit $\alpha_D = +52°5$. Le même pouvoir se développe instantanément, lorsqu'on ajoute à l'une ou à l'autre de ces dissolutions une trace de potasse. C'est celui qu'on indique en général comme la rotation normale du glucose, parce qu'il répond à l'état stable et définitif des dissolutions.

Tels sont les faits observés : j'ai dû les rappeler d'abord, avant de rapporter les relations que j'ai reconnues, en mesurant la chaleur de transformation de ces divers glucoses les uns dans les autres. En effet, M. Tanret a eu l'obligeance de me remettre des échantillons préparés par lui-même, dans le cours de ses recherches.

2. La chaleur de transformation ne peut pas être mesurée directement; car on ne sait pas produire rapidement le phénomène. Mais on peut l'obtenir, en amenant tous les systèmes à un état final identique; et cela, tant pour l'état solide que pour l'état dissous.

Pour y parvenir, il suffit de réaliser dans le calorimètre un état final identique, celui du glucose β, dissous en présence d'un alcali et d'une quantité d'eau déterminée à une température identique; l'identité d'état résulte de l'identité du pouvoir rotatoire. A cet effet :

1° On dissout un poids donné de glucose solide, 10^{gr} ou 20^{gr} par exemple, dans un poids d'eau, soit 400^{gr}, à une température déterminée, telle que 20°, et l'on mesure

la chaleur absorbée dans cette dissolution. On la rapporte par le calcul au poids moléculaire : $C^6H^{12}O^6 = 180^{gr}$. Soit D cette chaleur de dissolution :

2° On ajoute à la liqueur une certaine quantité d'une dissolution étendue de soude ($NaOH = 2^{lit}$), et l'on mesure la chaleur dégagée, que l'on rapporte également au poids moléculaire du glucose. Soit N cette chaleur de combinaison.

J'ai opéré la seconde réaction de deux manières différentes : ou bien en ajoutant à la liqueur de la soude dans le rapport d'un demi-équivalent, soit $\frac{1}{2}NaOH$ pour $C^6H^{12}O^6$; ou bien en ajoutant la soude en grand excès, soit $\frac{5}{2}NaOH$ pour $C^6H^{12}O^6$.

La seconde marche me semble préférable, parce qu'elle épuise la réaction thermique de la soude sur le glucose.

I. J'ai pris comme point de départ l'hydrate ordinaire, en opérant sur un échantillon blanc, aussi bien défini que possible sous le microscope :

100 parties séchées, d'abord dans le vide à froid puis à 110° dans l'étuve, ont perdu 9,4 d'eau.

La formule $C^6H^{12}O^6, H^2O = 198$ exige 9,1.

J'ai dissous $9^{gr},59$ et $9^{gr},77$ de ce composé dans 400^{gr} d'eau, à la température de 20°. La chaleur absorbée, rapportée au poids moléculaire, a été trouvée respectivement $-4^{Cal},95$ et $-5^{Cal},03$:

$$\text{Moyennne} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad D = -4^{Cal},99.$$

J'ai opéré séparément sur ces deux liqueurs, obtenues, je le répète avec l'hydrate $C^6H^{12}O^6, H^2O$, qui répond à l'état normal du glucose α, *aussitôt après la dissolution* et je les ai traitées par des doses successives de soude, ajoutées sans perte de temps. J'ai obtenu des résultats à peu près identiques pour les deux liqueurs, soit :

					Cal
$C^6H^{12}O^6$ (1 partie dissoute dans 40 parties d'eau) +			$\frac{1}{2}$ NaOH ($1^{éq}=2^{Cal}$).		+1,8
»	»	on ajoute	$\frac{1}{2}$ NaOH	»	+1,3
»	»	»	$\frac{1}{2}$ NaOH	»	+0,5
»	»	»	$\frac{1}{2}$ NaOH	»	+0,0
					N=+3,6

J'ai donné d'abord ces chiffres, parce qu'ils ont été obtenus pour la même concentration que ceux relatifs aux deux autres états du glucose. Il aurait été préférable d'opérer avec des liqueurs moins diluées, afin d'obtenir des variations thermométriques plus considérables, et, par conséquent, une précision plus grande; mais je ne disposais pas de quantités assez considérables des divers glucoses solides, sous des états bien définis.

J'ai mesuré alors la chaleur de dissolution du glucose α, déshydraté à une température inférieure à 60°, sans fusion, condition où il manifeste un pouvoir rotatoire immédiat de +106°. Deux expériences de dissolution ont été exécutées à 19°,8 avec $9^{gr},64$ et $9^{gr},60$ de glucose, en présence de 400^{gr} d'eau. La chaleur moléculaire absorbée a été trouvée, en moyenne, égale à $-2^{Cal},15$.

En ajoutant à chacune de ces liqueurs $\frac{1}{2}$NaOH (1 mol.$=2^{lit}$), il s'est dégagé +1,8.

Cette valeur est identique à celle qui a été obtenue avec l'hydrate.

Dès lors la chaleur de formation de l'hydrate est facile à calculer

$$C^6H^{12}O^6(\alpha) + H^2O \text{ liq.} = C^6H^{12}O^6.H^2O \text{ crist.} = 4,99 - 2,15 = +2,84.$$

Si l'on suppose l'eau solide, avec s la chaleur de fusion à 0° pour simplifier :

$$C^6H^{12}O^6(\alpha) + H^2O \text{ sol.} = C^6H^{12}O^6.H^2O \text{ sol.} + 1^{Cal},41.$$

Il est clair que si les deux chaleurs de neutralisation N et N_1 avaient été inégales, il aurait fallu tenir compte de

leur différence. Mais, dans ce cas, l'état du glucose déshydraté en dissolution n'aurait pas été identique à celui du glucose hydraté, et l'on n'aurait pas pu calculer la chaleur d'hydratation de ce dernier, en la supposant rapportée à un état moléculaire identique.

Au contraire, nous venons de vérifier, par une nouvelle preuve, que le glucose déshydraté à froid possède le même état moléculaire que son hydrate. En effet, non seulement le pouvoir rotatoire est le même; mais la chaleur dégagée par $\frac{1}{2}$ NaOH est la même : $N - N_1 = 0$. Nous pourrons dès lors, dans ce qui suit, raisonner en toute sécurité sur la comparaison entre les états du glucose, à partir du glucose α déshydraté.

II. Venons au glucose β, composé connu à la fois à l'état anhydre et dans l'état de dissolution, et défini par son pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 52^\circ,5$.

A l'état anhydre, M. Tanret m'a remis deux échantillons, l'un déshydraté entièrement à 100°; l'autre porté un instant à 100°, puis débarrassé de sa dernière molécule d'eau à 0°, par l'action de l'alcool absolu, et obtenu ainsi sous forme cristallisée. Ces deux produits ne sont pas tout à fait identiques; mais ils le deviennent après avoir été dissous et traités par un excès de soude, tel que $\frac{5}{2}$ NaOH (1 mol. = 2^{lit}).

La dissolution a été exécutée comme plus haut. On a opéré avec le premier échantillon, en en prenant $6^{gr},95$ et $6^{gr},90$, mis en présence de 400^{gr} d'eau à 20°,3. La chaleur de dissolution moléculaire a été trouvée ainsi, en moyenne, $D = - 1^{Cal},08$.

En ajoutant ensuite à la liqueur $\frac{5}{2}$ NaOH étendue, il s'est dégagé : $N = + 4^{Cal},2$.

Avec le second échantillon, on a pris $6^{gr},95$ et $7^{gr},74$, toujours en présence de 400^{gr} d'eau.

A 20°,3, la chaleur de dissolution moléculaire a été trouvée en moyenne $D_1 = - 0^{Cal},96$.

En ajoutant ensuite $\frac{5}{2}$ NaOH étendue $N_1 = + 3,96$.

On doit remarquer que les deux sommes

$$D + N = + 3,1 \qquad \text{et} \qquad D_1 + N_1 = 3,0$$

sont sensiblement les mêmes, dans les limites d'erreur. Cependant il semble y avoir une petite différence, 0,1, qui représenterait une légère chaleur de transformation.

Pour compléter ces résultats, donnons encore les chiffres observés avec des dissolutions quatre fois plus concentrées de glucose ordinaire, préalablement portées à 100° pour les amener à l'état soluble β. 100^{gr} glucose $= 1^{lit}$ (1 mol. $= 1^{lit},8$).

Les chiffres étant rapportés au poids moléculaire (180^{gr}), j'ai obtenu, avec les deux alcalis : potasse, KOH (1 mol. $= 2^{lit}$) et soude NaOH (1 mol. $= 2^{lit}$), ajoutés par demi-équivalents successifs, à 23° :

		Cal			Cal
	$\frac{1}{2}$ KOH...	+2,14		$\frac{1}{2}$ NaOH..	+2,13
	+ $\frac{1}{2}$ KOH...	+1,48		+ $\frac{1}{2}$ NaOH..	+1,27
	+ $\frac{1}{2}$ KOH...	+0,57		+ $\frac{1}{2}$ NaOH..	+0,41
	+ $\frac{1}{2}$ KOH...	+0,06		+ $\frac{1}{2}$ NaOH..	+0,08
	+ $\frac{1}{2}$ KOH...	+0,00		+ $\frac{1}{2}$ NaOH..	+0,00
Total.	+ $\frac{5}{2}$ KOH...	+4,25	Total.....		+3,89

La potasse a dégagé un peu plus de chaleur que la soude. Le chiffre total avec la soude est sensiblement le même qui sera donné tout à l'heure pour le glucose β, avec des liqueurs plus étendues (+$3^{Cal},96$), dans les limites d'erreur.

III. Soit enfin le glucose γ, qui possède un pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 22°,5$.

On a dissous $9^{gr},78$ et $9^{gr},83$ de ce corps dans 400^{gr} d'eau à 20°,0. On a trouvé ainsi pour la chaleur moléculaire de dissolution D = — $1^{Cal},42$.

Cette liqueur, additionnée de $\frac{5}{2}$ NaOH (1 mol. $= 2^{lit}$), a dégagé + $3^{Cal},75$.

3. Les nombres D et N sont ainsi obtenus, avec des proportions identiques de glucose, d'eau et d'alcali, et à la même température, quel que soit l'état initial du glucose

d'après la mesure des pouvoirs rotatoires : l'état final étant identique. On en déduit aisément les chaleurs de transformation pour l'*état solide :* c'est la différence

$$(D + N) - (D_1 + N_1),$$

entre les données observées pour deux états différents.

4. En résumé, voici les nombres obtenus à 20° pour les trois états du glucose :

	D. — Dissolution.	N. — Chaleur dégagée par $\frac{1}{2}$ NaOH agissant sur les dissolutions.	D + N. — Somme des deux réactions.
	Cal	Cal	Cal
Glucose α ($\alpha_D = 106°$).....	— 2,15	+ 3,75	+ 1,45
Glucose β ($\alpha_D = 52°,5$).....	— 0,96	+ 3,96	+ 3,00
Glucose γ ($\alpha_D = 22°,5$).....	— 1,42	+ 3,75	+ 2,33

On en conclut que, dans l'*état anhydre :*

Le changement du glucose α en glucose β absorberait.. $-1^{Cal},55$
Le changement du glucose γ en glucose β absorberait.. $-0^{Cal},67$

En effet, les glucoses β et γ se changent en glucose α, en cristallisant : ce qui répond aux nombres précédents.

Dans l'*état dissous,* les différences sont bien moindres; mais je ne crois pas utile de les discuter, parce qu'elles ne surpassent guère les erreurs d'expérience. Il faudrait opérer avec des doses de glucose bien plus fortes et des liqueurs plus concentrées, l'état initial et l'état final étant toujours entiques pour deux glucoses différents, si l'on voulait approfondir davantage la question.

En tout cas, d'après les mesures thermiques, le changement immédiat des divers glucoses en glucose β paraît déterminé par l'action des alcalis, qui exalte la fonction acide, de façon à ramener ces divers corps à l'état qui subsiste définitivement dans les dissolutions, d'après les mesures du pouvoir rotatoire.

ABSORPTION DE LA LUMIÈRE PAR LES CRISTAUX (1);

PAR M. E. CARVALLO.

INTRODUCTION.

L'intéressante thèse de M. Camichel sur l'absorption cristalline, présentée à la Société de Physique dans sa séance du 15 février 1895, me détermine à publier les résultats que j'ai obtenus en 1892 et 1893 sur les rayons calorifiques et que je songeais à compléter par des expériences sur le spectre visible (2). Ce complément, M. Camichel l'apporte. Je n'ai donc plus rien à attendre.

Le présent travail sera divisé en deux Chapitres. Dans le premier, je m'occuperai de la théorie de l'absorption. Dans le second, j'exposerai les résultats de mes recherches expérimentales sur les rayons calorifiques. Ces deux sujets ont été laissés de côté par M. Camichel.

CHAPITRE I.

THÉORIE.

§ I. — RAPPEL DE RÉSULTATS RELATIFS A LA DOUBLE RÉFRACTION.

1. *Équations différentielles.* — Je partirai des idées de M. Boussinesq sur la théorie de la lumière.

Négligeant d'abord le mouvement des particules pondérables, je suppose en outre, pour simplifier les écritures, que le milieu est doué de trois plans de symétrie que je choisis pour plans coordonnés. Je lèverai ensuite ces restrictions. Les équations du mouvement de l'éther sont

(1) Ce Mémoire a été remis à l'imprimerie le 6 mai 1895.

(2) Je fus arrêté par l'absence du spectrophotomètre de Gouy qui avait été prêté à l'École Normale au moment où je voulus l'utiliser.

alors, d'après mes recherches antérieures (¹),

$$(1)\qquad \begin{cases} \rho\dfrac{d^2\xi}{dt^2} + a\xi = \Delta\xi - \dfrac{d\theta}{dx}, \\ \rho\dfrac{d^2\eta}{dt^2} + b\eta = \Delta\eta - \dfrac{d\theta}{dy}, \\ \rho\dfrac{d^2\zeta}{dt^2} + c\zeta = \Delta\zeta - \dfrac{d\theta}{dz}, \end{cases}$$

où x, y, z sont les coordonnées d'un point du milieu à l'état d'équilibre;

ξ, η, ζ, les composantes de l'élongation en ce point;

Δ le symbole $\dfrac{d^2}{dx^2} + \dfrac{d^2}{dy^2} + \dfrac{d^2}{dz^2}$;

$\theta = \dfrac{d\xi}{dx} + \dfrac{d\eta}{dy} + \dfrac{d\zeta}{dz}$;

ρ, a, b, c des constantes; la première dépend de la densité et de l'élasticité de l'éther; les trois autres, de l'action des particules pondérables sur l'éther.

2. *Ondes planes.* — Une intégrale particulière de ces équations est donné par les formules

$$(2)\qquad \begin{cases} \xi = \mathrm{L}e^{i\mathrm{P}}, \qquad \eta = \mathrm{M}e^{i\mathrm{P}}, \qquad \zeta = \mathrm{N}e^{i\mathrm{P}}, \\ \mathrm{P} = 2\pi\left(\dfrac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{l} - \dfrac{t}{\mathrm{T}}\right). \end{cases}$$

La partie réelle des valeurs de ξ, η, ζ, savoir $\xi = \mathrm{L}\cos\mathrm{P}$, $\eta = \mathrm{M}\cos\mathrm{P}$, $\zeta = \mathrm{N}\cos\mathrm{P}$ est aussi une solution. Elle représente un mouvement vibratoire de période T qui se propage par des ondes planes dont les cosinus directeurs sont α, β, γ; l est la longueur d'onde dans le cristal. Pour déterminer les valeurs de l, L, M, N, il suffit de porter les valeurs (2) dans les équations (1). On obtient trois équations dont la première est

$$(3)\qquad \frac{-4\pi^2}{\mathrm{T}^2}\left(\rho - \frac{\mathrm{T}^2}{4\pi^2}a\right)\mathrm{L} = \frac{-4\pi^2}{l^2}[\mathrm{L} - \alpha(\alpha\mathrm{L} + \beta\mathrm{M} + \gamma\mathrm{N})].$$

(¹) *Comptes rendus*, t. CXII, p. 522; 1891.

Le coefficient $A = \rho - \frac{T^2}{4\pi^2} a$ qui figure au premier membre ne dépend que de la période T. Il est constant pour une raie spectrale donnée. On reconnaît alors le système d'équations de M. Sarrau. Si, après avoir remplacé l par le quotient $\frac{\lambda}{n}$ de la longueur d'onde dans le vide par l'indice, on élimine L, M, N entre les trois équations telles que (3), on trouve, pour déterminer les indices de réfraction, une équation qui, au premier abord, semble devoir être du troisième degré en n^2, mais qui s'abaisse au second degré, grâce à la forme particulière des seconds membres des équations (3). On voit en effet que ceux-ci s'annulent pour

$$\frac{L}{\alpha} = \frac{M}{\beta} = \frac{N}{\gamma}.$$

Les équations (3) sont donc satisfaites pour ces valeurs et pour $l^2 = 0$, c'est-à-dire $n^2 = \infty$. L'équation en n^2 ayant une racine infinie, son degré s'abaisse d'une unité. On trouve une équation de la forme

$$(4) \qquad \frac{\alpha^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_1^2}} + \frac{\beta^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_2^2}} + \frac{\gamma^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_3^2}} = 0,$$

où n_1, n_2, n_3 sont des constantes qui se calculent en fonction des constantes ρ, a, b, c, T et λ et qui représentent les trois indices principaux du cristal. C'est l'équation classique trouvée dans toutes les théories. Elle fournit deux valeurs de n, donnant lieu à la forme connue de la surface de l'onde à deux nappes. Ces valeurs portées dans les équations (3) définissent deux directions de vibration rectiligne et fournissent les polarisations de M. Sarrau.

3. *Généralisation du calcul.* — Les équations (1), que j'ai réduites à leurs termes essentiels, expliquent la double réfraction et la dispersion de l'infrarouge. Les

phénomènes accessoires résulteraient de petites perturbations provenant de l'entraînement négligé de la matière pondérable. Si l'on admet que les équations (1) demeurent linéaires, on sera conduit à compléter, avec M. Boussinesq, les premiers membres des équations (1) par des termes contenant les élongations de la matière pondérable, puis, dans des approximations successives, les dérivées des élongations de l'éther et de la matière pondérable.

Supposons qu'on n'introduise que des dérivés d'ordre pair par rapport au temps. On essaiera une intégrale particulière en employant les formules (2), non seulement pour l'éther, mais aussi pour la matière pondérable, les élongations maxima de celles-ci étant seulement différentes des premières. Le calcul est seulement alourdi, mais rien n'est changé dans le fond, par la raison que les dérivées d'ordre pair de e^{iP} n'introduisent que des multiplicateurs réels. Rien n'est changé non plus dans les résultats : ceux-ci rentrent dans les types des formules (3) et (4).

Le calcul subsiste encore, avec une complication extrême, il est vrai, si l'on cesse de supposer que le cristal est muni de trois plans de symétrie. A chaque ordre de dérivées de l'une ou l'autre des deux élongations (éther et matière pondérable) répond un système linéaire nouveau. Ces systèmes linéaires n'ont pas nécessairement les mêmes *axes* (1). Après la substitution de la solution (2),

---

(1) Soit un vecteur de composantes x, y, z. Un second vecteur (X, Y, Z) est dit fonction linéaire du premier si l'on a

$$\begin{aligned} X &= a\,x + b\,y + c\,z, \\ Y &= a'\,x + b'\,y + c'\,z, \\ Z &= a''\,x + b''\,y + c''\,z, \end{aligned}$$

Le tableau des coefficients $(a, b, c, \ldots)$, écrit sous forme de déterminant, est appelé *système linéaire*. Dans les questions de Physique mathématique, ces systèmes sont généralement symétriques par rapport à la diagonale principale. Dans cette hypothèse, il existe un système de

ces systèmes se combinent par addition dans le premier membre. Les coefficients de ces combinaisons dépendant de T, la fonction résultante aura ses axes variables avec la période vibratoire T. Cela explique le phénomène appelé *dispersion des axes d'élasticité optique*.

§ II. — Étude de l'absorption dans les cristaux munis de trois plans de symétrie.

4. *Termes d'absorption.* — Examinons l'effet de l'introduction de dérivées d'ordre impair par rapport au temps dans les premiers membres des formules (1) (n° 1). On pourra reprendre le calcul du n° 2, mais avec l'altération fondamentale que voici :

Une dérivation d'ordre impair des formules (2) (n° 2), introduit un coefficient imaginaire. Ainsi les formules (3) et (4) contiendront cette fois des termes imaginaires et il importe d'examiner la nouvelle signification de ces formules. Portons notre attention d'abord sur la formule (4). Les constantes n_1^2, n_2^2, n_3^2, tout à l'heure réelles, sont maintenant imaginaires. Je les désigne par ν_1^2, ν_2^2, ν_3^2 pour éviter la confusion avec les indices de réfraction. Comme les premières, les nouvelles constantes imaginaires se calculent en fonction des coefficients des équations différentielles (1) et de la longueur d'onde dans le vide (ou de la période vibratoire).

L'équation (4) s'écrit maintenant, en désignant par ν l'inconnue précédemment désignée par n,

$$(5) \qquad \frac{\alpha^2}{\frac{1}{\nu^2}-\frac{1}{\nu_1^2}}+\frac{\beta^2}{\frac{1}{\nu^2}-\frac{1}{\nu_2^2}}+\frac{\gamma^2}{\frac{1}{\nu^2}-\frac{1}{\nu_3^2}}=0.$$

Pour chaque valeur de (α, β, γ), cette équation (5)

---

trois axes rectangulaires pour lequel les formules se réduisent à $X = ax$, $Y = b'y$, $Z = c''z$. Ce sont eux que j'appelle ici les *axes* du système linéaire.

donne deux valeurs imaginaires de ν^2 et, par suite, de ν. L'inconnue $l = \frac{\lambda}{\nu}$ des formules (2) est donc imaginaire. Je suis alors conduit à séparer la partie réelle de la partie imaginaire. Pour cela, je pose

$$\frac{1}{l} = \frac{n}{\lambda} + \frac{k}{2\pi} i, \tag{6}$$

de façon que le facteur exponentiel e^{iP} des formules (2) s'écrit

$$e^{iP} = e^{-k(\alpha x+\beta y+\gamma z)} \times e^{2\pi i\left[\frac{(\alpha x+\beta y+\gamma z)n}{\lambda} - \frac{t}{T}\right]},$$

La partie réelle du second facteur est un cosinus, représentant une vibration qui se propage avec la vitesse $\frac{\lambda}{nT}$; n est donc l'indice de réfraction. Quant au premier facteur, il signifie que la vibration est affaiblie ou *absorbée* à mesure que la lumière pénètre dans le cristal : k est le coefficient d'absorption.

5. *Lois relatives aux cristaux absorbants doués de trois plans de symétrie.* — Les trois valeurs principales de ν, savoir

$$\begin{cases} \nu_1 = n_1 + \dfrac{k_1\lambda}{2\pi} i, \\ \nu_2 = n_2 + \dfrac{k_2\lambda}{2\pi} i, \\ \nu_3 = n_3 + \dfrac{k_3\lambda}{2\pi} i, \end{cases} \tag{7}$$

s'obtiendront en observant les trois indices principaux n_1, n_2, n_3 et les trois coefficients principaux d'absorption k_1, k_2, k_3. La formule (5) donnera alors les deux valeurs de ν correspondantes à une onde plane quelconque et l'on en déduira par la formule (6) l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption de chacune des deux vibrations correspondantes.

5 *bis*. *Formules approchées*. — La formule (5) contient donc à la fois les lois de variation des deux quantités n et k. On les sépare facilement l'une de l'autre si les valeurs de $\frac{k\lambda}{2\pi}$ sont assez petites devant celles de n pour que le carré du rapport de la première quantité à la deuxième soit négligeable dans les applications numériques. C'est en effet ce qui arrive dans les cas observés, où l'épaisseur du cristal étudié contient un grand nombre de longueurs d'onde.

Pour le rayon ordinaire d'une tourmaline étudiée par moi, et dont l'absorption est cependant très forte; on a environ :

$$\frac{k\lambda}{2\pi n} = 0{,}00006.$$

Le carré de cette quantité est tout à fait négligeable devant l'unité.

A cette approximation, on a :

$$\frac{1}{v^2} = \frac{1}{n^2} - \frac{k\lambda}{\pi n^3} i. \qquad (7\,bis)$$

§ III. — Lois particulières aux cristaux uniaxes.

6. *Simplification des calculs*. — Prenant pour axe Oz l'axe optique du cristal, je désigne par θ l'angle que fait avec cet axe la normale à l'onde plane; puis je prends pour axe Ox la perpendiculaire au plan de ces deux droites. J'aurai :

$$\alpha = 0,\ \beta = \sin\theta,\ \gamma = \cos\theta.$$

Après avoir chassé les dénominateurs de l'équation (5) (n° 4), faisons-y cette substitution, et remplaçons par la lettre e l'indice 3 et par la lettre o les indices 1 et 2. L'équation (5) devient

$$\left(\frac{1}{v^2} - \frac{1}{v_o^2}\right)\left[\left(\frac{1}{v^2} - \frac{1}{v_e^2}\right)\sin^2\theta + \left(\frac{1}{v^2} - \frac{1}{v_o^2}\right)\cos^2\theta\right] = 0.$$

L'une des solutions fournies par cette équation a pour valeur constante

$$(I) \qquad v = v_o.$$

L'autre valeur de v est donnée par la formule

$$\frac{1}{v^2} = \frac{1}{v_o^2}\cos^2\theta + \frac{1}{v_e^2}\sin^2\theta.$$

Si l'on porte dans cette formule les valeurs (*7 bis*) du n° 5 *bis*

$$\frac{1}{v^2} = \frac{1}{n^2} - \frac{k\lambda}{\pi n^3}i, \quad \frac{1}{v_o^2} = \frac{1}{n_o^2} - \frac{k_o\lambda}{\pi n_o^3}i, \quad \frac{1}{v_e^2} = \frac{1}{n_e^2} - \frac{k_e\lambda}{\pi n_e^3}i,$$

on obtient, en égalant les parties réelles d'une part, et les parties imaginaires d'autre part,

$$(II) \qquad \frac{1}{n^2} = \frac{1}{n_o^2}\cos^2\theta + \frac{1}{n_e^2}\sin^2\theta$$

$$(III) \qquad \frac{k}{n^3} = \frac{k_o}{n_o^3}\cos^2\theta + \frac{k_e}{n_e^3}\sin^2\theta.$$

7. *Lois des cristaux uniaxes.* — Les formules (I), (II) et (III) donnent les lois de la propagation d'une lumière monochromatique dans les cristaux uniaxes :

I. Pour le rayon ordinaire, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption sont constants quel que soit l'angle du rayon lumineux avec l'axe;

II. La loi de l'indice du rayon extraordinaire n'est pas sensiblement altérée par l'absorption.

III. La loi d'absorption du rayon extraordinaire est représentée par la formule (III).

8. *Comparaison de la formule* (III) *avec la loi de Mallard* (1). — La loi proposée par ce savant est représentée par la formule

$$(III)' \qquad k' = k_o\cos^2\theta + k_e\sin^2\theta.$$

(1) *Cristallographie*, t. II.

Elle est établie en adoptant le système de polarisations de Fresnel. La théorie de Mallard, appliquée à la vibration de M. Sarrau, donnerait

$$(\mathrm{III})' \quad \left(\frac{1}{n_o^4}\cos^2\theta + \frac{1}{n_e^4}\sin^2\theta\right) k'^2 = \frac{k_o}{n_o^4}\cos^2\theta + \frac{k_e}{n_e^4}\sin^2\theta.$$

La tourmaline se trouve à la limite de la concordance numérique de ces formules. On a, en effet,

$n_o = 1{,}64, \qquad n_e = 1{,}62.$ (*Annuaire du Bureau des Longitudes.*)

Calculons une valeur approchée de $k' - k$ pour $\theta = 45°$. On aura :

$$\cos^2\theta = \sin^2\theta = \frac{1}{2},$$

et, par suite,

$$k' = \frac{k_o + k_e}{2}, \qquad k' - k = \frac{1}{2}\left[k_o\frac{n_o^3 - n_3}{n_o^3} - k_e\frac{n^3 - n_e^3}{n_e^3}\right].$$

Je remplace $\frac{n_o^3 - n^3}{n_o^3}$ par la valeur approchée $(n_o - n)\frac{3}{n}$. Dans l'exemple de la tourmaline, pour $\theta = 45°$, on a, à la même approximation,

$$n = 1{,}63, \qquad n_o - n = n - n_e = 0{,}01,$$

et, par suite,

$$k' - k = \frac{0{,}03}{2 \times 1{,}63}(k_o - k_e) = (k_o - k_e) \times 0{,}0091.$$

Or, dans l'un des cas observés par moi, k_o et k_e sont mesurés par les nombres

$$\begin{aligned} k_o &= 427 \\ k_e &= 182 \\ \hline k_o' - k_e &= 245 \end{aligned}$$

En portant cette valeur dans la formule précédente, il vient

$$k' - k = 2{,}2,$$

d'où

$$\frac{k' - k}{k} = 0{,}007.$$

La précision des mesures atteignant à peine $\frac{1}{100}$, on voit que la tourmaline se trouve à la limite de la concordance des deux formules.

Mais un cristal fortement biréfringent comme le spath fournirait des écarts très observables entre les formules (III) et (III)'. La vérification de notre formule (III) et l'insuffisance de la loi de Mallard serait un nouvel argument en faveur de la polarisation de M. Sarrau dont j'ai déjà établi la nécessité par l'étude de la dispersion.

9. *Polarisation du rayon extraordinaire dans un cristal uniaxe et absorbant.* — Outre les lois d'une vérification facile que j'ai énoncées au n° 7, il en est une, relative à la polarisation, qui peut prendre de l'intérêt. Avec les notations adoptées, l'équation (3) du n° 2 devient

$$L = \frac{v^2}{v_1^2}[L - \alpha(\alpha L + \beta M + \gamma N)].$$

J'écris les trois équations dont celle-ci est le type, avec les simplifications qui conviennent à un cristal uniaxe, savoir

$$v_1 = v_2 = v_o, \qquad v_3 = v_e, \qquad \alpha = 0, \qquad \beta = \sin\theta, \qquad \gamma = \cos\theta.$$

Il vient

$$L = \frac{v^2}{v_o^2} L,$$

$$M = \frac{v^2}{v_o^2}[M - \sin\theta(M\sin\theta + N\cos\theta)] = \frac{v^2}{v_o^2}[M\cos^2\theta - N\sin\theta\cos\theta],$$

$$N = \frac{v^2}{v_e^2}[N - \cos\theta(M\sin\theta + N\cos\theta)] = \frac{v^2}{v_e^2}[-M\sin\theta\cos\theta + N\sin^2\theta].$$

Ces équations admettent deux solutions, savoir :

1° *Rayon ordinaire*

$$v^2 = v_o^2, \qquad M = 0, \qquad N = 0, \qquad L \text{ quelconque.}$$

2° *Rayon extraordinaire*

$$\frac{1}{v^2} = \frac{1}{v_o^2}\cos^2\theta + \frac{1}{v_e^2}\sin^2\theta,$$

$$L = 0, \qquad -\frac{M}{N} = \frac{v_e^2}{v_o^2}\cot\theta.$$

L'étude du rapport $\frac{M}{N}$ que nous avons réservée jusqu'ici nous fera connaître la polarisation du rayon extraordinaire. Dans les cristaux dénués d'absorption, ce rapport est réel : la vibration résultante est rectiligne et fait avec l'axe Oz un angle dont la tangente est

$$-\frac{M}{N} = \frac{n_e^2}{n_o^2}\cot\theta.$$

C'est la vibration de M. Sarrau. On peut démontrer qu'elle est perpendiculaire au *rayon lumineux* (¹).

Dans un cristal dichroïque, comme la tourmaline, le rapport des deux imaginaires $\frac{v_e^2}{v_o^2}$ est lui-même imaginaire. Il *n'existe plus de vibration rectiligne privilégiée*. Soit ρ le module et φ l'argument du rapport $-\frac{M}{N}$, on aura

$$-\frac{M}{N} = \rho e^{i\varphi},$$

et il en résulte que si la composante ζ de la vibration extraordinaire est représentée par la partie réelle de Ne^{iP}, c'est-à-dire

$$\zeta = N\cos P,$$

la composante η aura pour valeur la partie réelle de $-N\rho e^{i(P+\varphi)}$, c'est-à-dire

$$\eta = -N\rho\cos(P+\varphi).$$

(¹) On appelle rayon lumineux, non pas la normale à l'onde plane, mais la direction de la droite qui joint le centre de la surface de l'onde au point de contact du plan tangent parallèle à l'onde plane.

Ainsi, le fait du dichroïsme établit, entre les deux composantes de la vibration, une différence de phase φ, et il en résulte que la vibration, au lieu d'être rectiligne, est maintenant elliptique. L'excentricité de l'ellipse dépend de φ. Pour calculer cet angle, je remplace v_e et v_o par leurs valeurs

$$v_e = n_e + \frac{k_e\lambda}{2\pi}\,i, \qquad v_0 = n_0 + \frac{k_o\lambda}{2\pi}\,i,$$

dans l'expression de $-\frac{M}{N}$. Il vient, avec l'approximation adoptée,

$$-\frac{M}{N} = \frac{n_e^2}{n_o^2}\cot\theta\left[1 + \left(\frac{k_e\lambda}{\pi n_e} - \frac{k_o\lambda}{\pi n_0}\right)i\right].$$

L'argument φ de cette imaginaire a pour tangente

$$\operatorname{tang}\varphi = \frac{k_e\lambda}{\pi n_e} - \frac{k_o\lambda}{\pi n_o}.$$

Elle est indépendante de θ. On peut donc énoncer cette loi :

La différence de phase des deux composantes de la vibration extraordinaire est indépendante de la position du rayon lumineux.

10. *Application numérique.* — Dans un cas étudié par nous (n° 22) on a

$$\frac{k_e\lambda}{\pi n_e} = 0{,}000\,052\,3,$$

$$\frac{k_o\lambda}{\pi n_o} = 0{,}000\,119\,3,$$

d'où

$$\operatorname{tang}\varphi = \frac{k_e\lambda}{\pi n_e} - \frac{k_o\lambda}{\pi n_o} = -0{,}000\,067$$

$$\varphi = -14''.$$

Ainsi la composante suivant l'axe cristallographique est en avance sur la composante normale d'un angle de

phase égal à $14''$. Cette avance n'est certes pas observable, mais peut-être quelque phénomène viendra-t-il la déceler un jour. Pour le moment, elle est si faible que la vibration peut être regardée comme rectiligne dans les observations.

§ IV. — Pléochroïsme dans les cristaux orthorhombiques.

11. *Lois relatives à ces cristaux.* — Ils sont pourvus de trois plans de symétrie et de deux axes optiques. L'équation aux indices imaginaires est dans ce cas (n° 4)

$$(5)\qquad \frac{\alpha^2}{\frac{1}{\nu^2}-\frac{1}{\nu_1^2}}+\frac{\beta^2}{\frac{1}{\nu^2}-\frac{1}{\nu_2^2}}+\frac{\gamma^2}{\frac{1}{\nu^2}-\frac{1}{\nu_3^2}}=0,$$

les trois constantes ν_1, ν_2, ν_3 ayant des valeurs imaginaires différentes. Je remplace $\frac{1}{\nu^2}$, $\frac{1}{\nu_1^2}$, $\frac{1}{\nu_2^2}$, $\frac{1}{\nu_3^2}$ par les valeurs telles que 7 *bis* (n° 5 *bis*). J'égale à zéro les parties réelles d'une part et les parties imaginaires d'autre part, de l'équation (5). Il vient, avec l'approximation adoptée, pour la partie réelle

$$(I)\qquad \frac{\alpha^2}{\frac{1}{n^2}-\frac{1}{n_1^2}}+\frac{\beta^2}{\frac{1}{n^2}-\frac{1}{n_2^2}}+\frac{\gamma^2}{\frac{1}{n^2}-\frac{1}{n_3^2}}=0,$$

La loi des indices de réfraction n'est pas sensiblement altérée par l'absorption. Quant à la partie imaginaire, elle donne, pour la loi du pouvoir absorbant k, la formule

$$(II)\qquad \left\{\begin{aligned}&\left[\frac{\alpha^2 n_1^4}{(n^2-n_1^2)^2}+\frac{\beta^2 n_2^4}{(n^2-n_2^2)^2}+\frac{\gamma^2 n_3^4}{(n^2-n_3^2)^2}\right]\frac{k}{n^2}\\&\quad=\frac{\alpha^2 n_1^4}{(n^2-n_1^2)^2}\frac{k_1}{n_1^2}+\frac{\beta^2 n_2^4}{(n^2-n_2^2)^2}\frac{k_2}{n_2^2}+\frac{\gamma^2 n_3^4}{(n^2-n_3^2)^2}\frac{k_3}{n_3^2}.\end{aligned}\right.$$

Si l'on y porte successivement les deux valeurs de n

tirées de l'équation (I), on obtient les deux valeurs correspondantes de k.

12. *Comparaison de la formule* (II) *à la loi de Mallard.* — La formule (2), un peu compliquée, peut être comparée avec intérêt au résultat que fournirait l'ellipsoïde d'absorption de Mallard, avec les polarisations de M. Sarrau. Pour cela, il faut d'abord connaître la direction de la vibration qui correspond à une des racines n de l'équation (I). Pour avoir cette direction, je dois me reporter aux équations (3) du n° 2, qui déterminent la direction L, M, N de la vibration. Avec les notations adoptées, ces équations, ordonnées, s'écrivent

$$\left(\frac{n_1^2}{n^2} - 1 + \alpha^2\right) L + \alpha\beta M + \alpha\gamma N = 0,$$

$$\alpha\beta L + \left(\frac{n_2^2}{n^2} - 1 + \beta^2\right) M + \beta\gamma N = 0,$$

$$\alpha\gamma L + \beta\gamma M + \left(\frac{n_3^2}{n^2} - 1 + \gamma^2\right) N = 0.$$

Pour une des racines de l'équation (I), ces trois équations se réduisent à deux qui déterminent des quantités proportionnelles à L, M, N, savoir :

$$\frac{L}{\left(\frac{\alpha}{n^2 - n_1^2}\right)} = \frac{M}{\left(\frac{\beta}{n^2 - n_2^2}\right)} = \frac{N}{\left(\frac{\gamma}{n^2 - n_3^2}\right)}$$

On connaît par là les carrés des cosinus directeurs de la vibration L, M, N :

$$\frac{\lambda^2}{\frac{\alpha^2}{(n^2 - n_1^2)^2}} = \frac{\mu^2}{\frac{\beta^2}{(n^2 - n_2^2)^2}} = \frac{\nu^2}{\frac{\gamma^2}{(n^2 + n_3^2)^2}}$$

$$= \frac{1}{\frac{\alpha^2}{(n^2 - n_1^2)^2} + \frac{\beta^2}{(n^2 - n_2^2)^2} + \frac{\gamma^2}{(n^2 - n_3^2)^2}}.$$

Dès lors la théorie de Mallard, adaptée à la vibration

de M. Sarrau, donne, pour le pouvoir absorbant k, la formule

$$(II)' \quad \begin{cases} \left[\frac{\alpha^2}{(n^2-n_1^2)^2}+\frac{\beta^2}{(n^2-n_2^2)^2}+\frac{\gamma^2}{(n^2-n_3^2)^2}\right]k \\ \qquad =\frac{\alpha^2}{(n^2-n_1^2)^2}k_1+\frac{\beta^2}{(n^2-n_2^2)^2}k_2+\frac{\gamma^2}{(n^2-n_3^2)^2}k_3. \end{cases}$$

On peut vérifier que cette formule contient, en particulier, pour les uniaxes, la formule (III)″ du n° 7. L'écart entre les deux lois est du même ordre pour les biaxes que pour les uniaxes.

13. *Polarisations dans les cristaux absorbants orthorhombiques.* — Les composantes (L, M, N) de l'élongation sont des imaginaires : les parties réelles de ces composantes ont pour résultante un vecteur A; les coefficients de i ont une résultante B, petite relativement à A. La vibration effective est la résultante de deux vibrations, l'une suivant A :

$$A e^{-k(\alpha x+\beta y+\gamma z)} \times \cos 2\pi\left[\frac{(\alpha x+\beta y+\gamma z)n}{\lambda}-\frac{t}{T}\right];$$

l'autre, dirigée suivant B, présente avec la première une différence de phase de $\frac{\pi}{2}$, savoir :

$$B e^{k(\alpha x+\beta y+\gamma z)} \times \cos 2\pi\left[\frac{\alpha x+\beta y+\gamma z}{\lambda}-\frac{t}{T}+\frac{1}{4}\right].$$

La résultante de ces deux vibrations est elliptique ; mais, à cause de la petitesse de $\frac{B}{A}$ (*voir* n°s 5 *bis* et 9), elle est presque confondue avec la vibration rectiligne A.

§ V. — Lois relatives aux cristaux clinorhombiques et tricliniques.

14. *Lois générales.* — Dans ces cristaux, le défaut de symétrie complique encore le calcul, mais les résultats

principaux se conservent. Les calculs des § I et II peuvent être poursuivis. L'équation en v demeure du second degré, grâce à la forme particulière des seconds membres qui n'est pas changée. Elle admet deux racines imaginaires pour toute direction (α, β, γ). A chacune d'elles correspond un système de valeurs imaginaires pour les composantes de la vibration. Ce système représente, comme nous l'avons expliqué (n° 13), une vibration elliptique presque confondue avec la vibration rectiligne qu'on obtiendrait en supprimant l'absorption. Quant à la loi de l'absorption, elle est fort complexe mais peu éloignée de celle de l'ellipsoïde de Mallard. Plutôt que de la dégager dans toute sa généralité, examinons un cas particulier qui sera plus favorable aux vérifications expérimentales.

15. *Rayons se propageant dans le plan de symétrie d'un cristal clinorhombique.* — Soient Oy, Oz les axes de la surface de l'onde situés dans le plan de symétrie du cristal ; Ox la perpendiculaire à ce plan ; OP la normale à l'onde plane située dans le plan yOz et faisant l'angle θ avec Oz. Le déterminant des coefficients des termes d'absorption se simplifie par la raison que yOz est un plan de symétrie. Il devient

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a' & b \\ 0 & b' & a'' \end{vmatrix}.$$

Les équations (3) du n° 1 s'écrivent alors, avec les notations du n° 4 :

$$(3)\qquad \begin{cases} v_1^2 L = v^2[L - \alpha(\alpha L + \beta M + \gamma N)], \\ v_2^2 M + \mu N = v^2[M - \beta(\alpha L + \beta M + \gamma N)], \\ \mu' M + v_3^2 N = v^2[N - \gamma(\alpha L + \beta M + \gamma N)]. \end{cases}$$

Dans ces équations, v est l'inconnue imaginaire dont dépend l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption

(n°s 4 et 5); v_1, v_2, v_3 sont des constantes spécifiques du cristal et de la longueur d'onde; dans chacune d'elles, le coefficient de l'imaginaire i est petit devant la partie réelle. Enfin μ et μ' sont des imaginaires pures qui proviennent des éléments b et b' du déterminant des termes en $\frac{d\xi}{dt}$, $\frac{dn}{dt}$, $\frac{d\zeta}{dt}$ des équations du mouvement.

D'autre part, à la normale d'onde OP correspondent les cosinus directeurs

$$\alpha = 0, \qquad \beta = \sin\theta, \qquad \gamma = \cos\theta.$$

Pour ces valeurs, les équations (3) deviennent

$$(3)\,bis \quad \begin{cases} (v_1^2 - v^2)\mathrm{L} = 0, \\ (v_2^2 - v^2\cos^2\theta)\ \mathrm{M} + (\mu + v^2\sin\theta\cos\theta)\mathrm{N} = 0, \\ (\mu' + v^2\sin\theta\cos\theta)\mathrm{M} + (v_3^2 - v^2\sin^2\theta)\ \mathrm{N} = 0. \end{cases}$$

Elles admettent deux solutions qui se séparent, comme pour les cristaux uniaxes, savoir :

Première solution :

$$(\mathrm{I}) \qquad v^2 = v_1^2, \qquad \mathrm{M} = 0, \qquad \mathrm{N} = 0, \qquad \mathrm{L}\ \text{quelconque}.$$

La vibration est dirigée suivant Ox; son indice de réfraction et son coefficient d'absorption sont indépendants de θ. Ce rayon se comporte donc comme le rayon ordinaire d'un cristal uniaxe.

Deuxième solution. — La première des équations (3) donne $\mathrm{L} = 0$. Les deux autres ne renferment plus que M et N. En égalant à zéro leur déterminant, j'obtiens

$$(v_2^2 - v^2\cos^2\theta)(v_3^2 - v^2\sin^2\theta) - (\mu + v^2\sin\theta\cos\theta)(\mu' + v^2\sin\theta\cos\theta) = 0,$$

d'où l'on tire

$$v_2^2 v_3^2 - \mu\mu' = v^2\left[v_2^2\sin^2\theta + v_3^2\cos^2\theta + (\mu + \mu')\sin\theta\cos\theta\right].$$

On a vu plus haut (n° 5 *bis*), que les termes du second

ordre par rapport aux coefficients d'absorption sont tout à fait négligeables devant les indices. On aura donc, en négligeant $\mu\mu'$ et divisant les deux membres par ν^2, ν_2^2, ν_3^2,

$$(5)\ bis \qquad \frac{1}{\nu^2} = \frac{1}{\nu_2^2}\cos^2\theta + \frac{1}{\nu_3^2}\sin^2\theta + \frac{(\mu+\mu')\sin\theta\cos\theta}{\nu_2^2\nu_3^2}.$$

Dans cette formule, je remplace $\frac{1}{\nu^2}, \frac{1}{\nu_2^2}, \frac{1}{\nu_3^2}$ par leurs valeurs (7) *bis* du n° 5 *bis*

$$\frac{1}{\nu^2} = \frac{1}{n^2} - \frac{k\lambda}{\pi n^3}\,i, \text{ etc.}$$

A la même approximation, on pourra remplacer, dans le dernier terme, $\frac{\mu}{\nu_2^2\nu_3^2}$ par $\frac{\mu}{n_2^2 n_3^2}$, et comme $(\mu+\mu')$ est une imaginaire pure de l'ordre de $k\lambda$, je poserai

$$\frac{\mu+\mu'}{n_2^2 n_3^2} = \frac{h\lambda}{\pi}\,i.$$

Dans l'équation (5 *bis*) ainsi simplifiée, j'annule le coefficient de i et la partie réelle. Il vient, pour la partie réelle,

$$(II) \qquad \frac{1}{n^2} = \frac{\cos^2\theta}{n_2^2} + \frac{\sin^2\theta}{n_3^2}.$$

La loi des indices représentée par cette équation n'est pas influencée par l'absorption.

La partie imaginaire de la formule (5) *bis* simplifiée et multipliée par $\frac{\pi}{\lambda i}$ donne, pour la loi d'absorption,

$$(III) \qquad \frac{k}{n^3} = \frac{k_2}{n_2^3}\cos^2\theta + \frac{k_3}{n_3^3}\sin^2\theta + 2h\sin\theta\cos\theta.$$

On a, pour les valeurs particulières,

$$\theta = 0, \qquad k = k_2,$$

$$\theta = \frac{\pi}{2}, \qquad k = k_3.$$

Les constantes k_2 et k_3 sont donc les coefficients d'ab-

sorption des vibrations principales dirigées suivant Oy et Oz.

16. *Maximum et minimum d'absorption. Première approximation.* — La formule (III) du n° 15 peut s'écrire

$$\text{(III)}\quad \frac{k}{n^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{k_2}{n_2^2} + \frac{k_3}{n_3^2}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{k_2}{n_2^2} - \frac{k_3}{n_3^2}\right)\cos 2\theta + h\sin 2\theta.$$

Sous cette forme, elle montre des propriétés intéressantes relatives au maximum et au minimum d'absorption.

Négligeons d'abord l'effet de la variation des indices de réfraction. Alors, le pouvoir absorbant est une fonction de l'angle θ, qui est de la forme

$$k = A + B\cos 2\theta + C\sin 2\theta.$$

Le maximum et le minimum de cette fonction sont donnés par la formule

$$\operatorname{tang} 2\theta = \frac{C}{B},$$

qui fournit deux positions rectangulaires θ_1 et $\theta_1 + \frac{\pi}{2}$. La variation de n produit à cette loi une légère perturbation que nous allons calculer.

17. *Deuxième approximation des formules des n°s 15 et 16.* — Reprenons les formules (II) et (III) et posons, pour simplifier,

$$\frac{n_2 + n_3}{2} = a, \qquad \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} = \alpha.$$

Il vient, en négligeant les termes du second ordre en α (1),

$$\frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{a^2}(1 - 2\alpha),$$

$$\frac{1}{n_3^2} = \frac{1}{a^2}(1 + 2\alpha).$$

(1) L'épidote est le seul cristal qui ait été étudié de façon à pouvoir être soumis au contrôle de notre théorie. Pour ce cristal, on a $\alpha = 0{,}01$. Son carré est donc tout à fait négligeable devant l'unité dans les expériences d'absorption, lesquelles ne dépassent pas le $\frac{1}{100}$.

En portant ces valeurs dans la formule (II), j'obtiens

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{a^2}(1 - 2\alpha\cos 2\theta),$$

d'où, en remplaçant 3α par ε, pour simplifier les écritures,

(II *bis*) $$n^2 = a^2(1 + \varepsilon\cos 2\theta).$$

Passons à la simplication de la formule (III). Il vient

$$\frac{k_2}{n_2^2} = \frac{k_2}{a^2}(1 - \varepsilon), \qquad \frac{k_3}{n_3^2} = \frac{k_3}{a^2}(1 + \varepsilon),$$

d'où

$$\frac{1}{2}\left(\frac{k_2}{n_2^2} + \frac{k_3}{n_3^2}\right) = \frac{k_2 + k_3}{2a^2} - \frac{\varepsilon(k_2 - k_3)}{2a^2},$$

$$\frac{1}{2}\left(\frac{k_2}{n_2^2} - \frac{k_3}{n_3^2}\right) = \frac{k_2 - k_3}{2a^2} - \frac{\varepsilon(k_2 + k_3)}{2a^2}.$$

Je porte ces valeurs et l'expression (II) *bis* dans l'équation (III), après avoir posé

$$\frac{k_2 + k_3}{2} = b, \qquad \frac{k_2 - k_3}{2} = c, \qquad a^2 h = d;$$

il vient

$$k = (1 + \varepsilon\cos 2\theta)[b - \varepsilon c + (c - \varepsilon b)\cos 2\theta + d\sin 2\theta],$$

ou, en négligeant les termes en ε^2,

(III) $$\begin{cases} k = b + c\cos 2\theta + d\sin 2\theta \\ \qquad + \varepsilon\sin 2\theta(d\cos 2\theta - c\sin 2\theta). \end{cases}$$

Le maximum et le minimum de k sont donnés par la formule

(IV) $$0 = -c\sin 2\theta + d\cos 2\theta + \varepsilon(d\cos 4\theta - c\sin 4\theta).$$

Dans une première approximation, les valeurs de θ sont données par la formule

$$\operatorname{tang} 2\theta = \frac{d}{c},$$

obtenue en négligeant ε. Elle donne pour 2θ deux valeurs φ et $\psi = \varphi_1' + \pi$. Pour avoir une deuxième approximation, je pose

$$2\theta = \varphi + x, \qquad (\text{ou } \psi + x),$$

et je porte cette valeur dans l'équation (IV), en négligeant les termes du second ordre en x et en ε. Je trouve

$$x = -\varepsilon \sin\varphi, \qquad (\text{ou } -\varepsilon \sin\psi).$$

Les deux valeurs de θ sont donc

$$\theta_1 = \frac{\varphi}{2} - \frac{\varepsilon}{2}\sin\varphi,$$

$$\theta_2 = \frac{\psi}{2} - \frac{\varepsilon}{2}\sin\psi = \frac{\varphi}{2} + \frac{\pi}{2} + \frac{\varepsilon}{2}\sin\varphi.$$

L'angle des directions qui correspondent au maximum et au minimum d'absorption est donc

$$\theta_2 - \theta_1 = \frac{\pi}{2} + \varepsilon \sin\varphi.$$

On le voit, les deux directions ne sont pas rigoureusement rectangulaires.

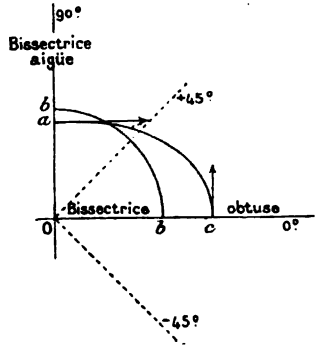
L'écart est de l'ordre de ε et par suite de la biréfringence $\alpha = \frac{\varepsilon}{3}$.

18. *Application numérique des formules du n° 17 à l'épidote.* — J'emprunte les coefficients d'absorption à la thèse de M. Camichel (p. 59). La bissectrice obtuse de l'angle des axes optiques étant prise pour origine des angles

des normales à l'onde plane variable (*fig.* 1), l'auteur donne, pour les coefficients d'absorption,

θ.....	-45°	0°	$+45^\circ$	$+90^\circ$
k....	1,69	0,46	0,31	1,56

Fig. 1.



Les indices principaux donnés par l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* sont

Vibration de Fresnel parallèle à la bissectrice aiguë..... $n_0 = 1,730$,
Vibration de Fresnel parallèle à la bissectrice obtuse..... $n_{90} = 1,768$.

Je vais appliquer à ces nombres les formules du n° 17 que je résume :

(II)
$$n_\theta = a(1 + \alpha \cos 2\theta),$$
$$\varepsilon = 3\alpha,$$

(III)
$$\begin{cases} k_\theta = b + c\cos 2\theta + d \sin 2\theta \\ \qquad + \varepsilon \sin 2\theta (d\cos 2\theta - c \sin 2\theta), \end{cases}$$

(IV)
$$\tang \varphi = \frac{d}{c} \qquad \begin{cases} \theta_1 = \frac{\varphi}{2} - \frac{\varepsilon}{2}\sin\varphi, \\ \theta_2 = \frac{\varphi}{2} + \frac{\pi}{2} + \frac{\varepsilon}{2}\sin\varphi. \end{cases}$$

Pour déterminer les constantes numériques de ces for-

mules, j'y fais $\theta = 0°$ et $\theta = 90°$. Il vient, pour les indices [formule (II)],

$$n_0 = a(1+\alpha) = 1{,}730,$$
$$n_{90} = a(1-\alpha) = 1{,}768,$$

d'où l'on déduit

$$(1) \qquad \alpha = -0{,}01086, \qquad \varepsilon = 3\alpha = 0{,}0326.$$

Passons aux coefficients d'absorption

$$(2) \qquad \left\{ \begin{array}{l} k_0 = b + c = 0{,}46, \\ k_{90} = b - c = 1{,}56, \end{array} \right\} \text{ d'où } \left\{ \begin{array}{l} b = \ 1{,}01. \\ c = -0{,}55. \end{array} \right.$$

Je remplace maintenant θ par $\pm 45°$, il vient

$$(3) \qquad \left\{ \begin{array}{l} k_{+45°} = b + d - \varepsilon c = 0{,}31, \\ k_{-45°} = b - d - \varepsilon c = 1{,}69, \end{array} \right\} \text{ d'où } \left\{ \begin{array}{r} b - \varepsilon c = \ 1{,}00. \\ d = -0{,}69. \end{array} \right.$$

Les formules (1, 2, 3), au nombre de cinq, déterminent les quatre constantes ε, b, c, d de la formule (III) et fournissent en outre une vérification.

Les formules (1, 2) donnent

$$\left. \begin{array}{l} b = +1{,}01 \\ \varepsilon c = +0{,}018 \end{array} \right\}, \qquad b - \varepsilon c = 0{,}992.$$

L'écart entre cette valeur et la valeur (3), $b - \varepsilon c = 1{,}00$ n'est que de $\frac{8}{1000}$. Il est inférieur aux erreurs d'expérience. D'autre part, le terme de correction εc est de l'ordre des erreurs d'expérience. On peut donc dire que, dans l'exemple qui nous occupe, la biréfringence ne fait pas sentir nettement son influence sur l'absorption.

Pour les positions du maximum et du minimum d'absorption, il vient

$$\operatorname{tang}\varphi = \frac{d}{c} = \frac{-0{,}69}{-0{,}55} = +1{,}26,$$

d'où

$$\varphi = 61°,20,$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\varphi}{2} = 30°,40' \\ \frac{\varepsilon}{2}\sin\varphi = -\ 50 \end{array} \right\} \text{ d'où } \left\{ \begin{array}{l} \theta_1 = \ 31°,30' \\ \theta_2 = 119,50 \end{array} \right.$$

$$\theta_2 - \theta_1 = \ 88,20 = 90° - (1°,40').$$

§ VI. — INDÉPENDANCE DE LA POLARISATION ROTATOIRE ET DE L'ABSORPTION.

19. *Absorption dans un cristal soumis à un champ magnétique ou doué de pouvoir rotatoire.* — Revenons à l'analyse du n° 15 et supposons que le cristal soit soumis à l'action d'un champ magnétique dirigé suivant l'axe binaire Oz du cristal clinorhombique. Dans le déterminant

$$\begin{vmatrix} a & o & o \\ o & a' & b \\ o & b' & a'' \end{vmatrix}$$

qui est celui des termes en $\frac{d\xi}{dt}$, $\frac{d\eta}{dt}$, $\frac{d\zeta}{dt}$ dans les trois équations de la lumière, les éléments b et b' seront augmentés de deux termes égaux et de signes contraires. Leur somme ne sera pas changée. Or cette somme intervient seule dans le coefficient h de la formule (III) (n° 15). Il en résulte que le champ magnétique est sans influence sur l'absorption.

La démonstration s'étend sans difficulté à l'action d'un champ magnétique quelconque sur un cristal quelconque et aussi à la polarisation rotatoire naturelle. Ces phénomènes sont sans influence sur les pouvoirs absorbants. Cela résulte du calcul suivant où l'on envisage un cristal quelconque traversé par une onde plane quelconque.

Quand on néglige le pouvoir rotatoire, le déterminant des L, M, N dans les équations (3) du n° 2 est un certain déterminant symétrique. C'est lui qui, égalé à zéro, donne les indices imaginaires ν, savoir

$$(4) \qquad o = f = \begin{vmatrix} a_1^1 & a_1^2 & a_1^3 \\ a_2^1 & a_2^2 & a_2^3 \\ a_3^1 & a_3^2 & a_3^3 \end{vmatrix}, \qquad (a_p^q = a_q^p).$$

L'influence du pouvoir rotatoire sera d'augmenter les

éléments symétriques par rapport à la diagonale de deux quantités petites égales et de signes contraires, dont les carrés sont négligeables, savoir

$$\delta a_q^p = -\delta a_p^q. \tag{5}$$

L'équation (4) devient alors, en négligeant le second ordre,

$$0 = f + \delta f = f + \sum \left(\frac{\partial f}{\partial a_p^q} \delta a_p^q + \frac{\partial f}{\partial a_q^p} \delta a_q^p \right). \tag{4'}$$

A cause de la symétrie du déterminant (4), on a

$$\frac{\partial f}{\partial a_p^q} = \frac{\partial f}{\partial a_q^p}.$$

Dès lors, à cause de la relation (5), la somme Σ est nulle. L'équation aux indices imaginaires ν n'est donc pas changée. C'est encore $f = 0$. Par suite, le pouvoir rotatoire n'a aucune action sensible sur l'indice de réfraction ni surtout sur le pouvoir absorbant.

On peut voir aussi que le pouvoir absorbant est sans influence sensible sur le pouvoir rotatoire, magnétique ou naturel. Mais cette question sort du cadre de notre Travail.

CHAPITRE II.

EXPÉRIENCES SUR LA TOURMALINE ET L'ÉPIDOTE.

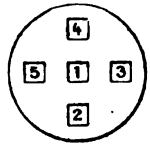
§ I. — Loi des épaisseurs.

20. La loi expérimentale d'absorption indiquée par M. Becquerel (1), n'étant pas conforme à la loi des épaisseurs, donne lieu à une expérience décisive qui a été réalisée sur mes indications par M. Werlein, le 1er avril

(1) *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 894; 1889.

1892 (1). Dans un disque de liège vertical sont pratiquées cinq fenêtres 1, 2, 3, 4, 5, disposées comme l'indique la *fig.* 2; sur chacune, on place des lames taillées dans une

Fig. 2.



même tourmaline verte très pure, parallèlement à l'axe, toutes les sections principales étant horizontales. Les lames sont, dans chaque rectangle, en nombre égal à son numéro d'ordre. L'épaisseur totale de tourmaline était, dans tous les rectangles, de $1^{mm},47$. On regarde, à travers les cinq fenêtres du disque vertical, une lumière éloignée et l'on fait tourner le disque autour de la verticale : l'intensité de la lumière perçue par l'œil varie, mais elle demeure la même à travers les cinq fenêtres. Ce fait est incompatible avec la loi de M. H. Becquerel. M. Potier (2) a de son côté réalisé l'expérience que j'avais indiquée antérieurement (3) et m'a précédé dans la publication du résultat conforme à la loi des épaisseurs.

§ II. — Variation de l'absorption avec l'azimut du rayon lumineux dans un cristal uniaxe.

(Tourmaline, radiations calorifiques.)

21. *Méthode expérimentale. — Lames taillées parallèlement à l'axe optique.* — Le goniomètre calorifique est

(1) Elle me fut apportée à la Société de Physique, au moment même où je communiquais les résultats de mes premières expériences qui, par une coïncidence numérique fortuite, semblaient vérifier la loi de M. Becquerel. Elle provoqua la note qui termine le procès-verbal de cette séance.

(2) *Comptes rendus*, t. CXIV; 11 avril 1892.

(3) *Comptes rendus*, t. CXIV; 21 mars 1892.

celui que j'ai décrit dans mon dernier Mémoire (1). La lunette du goniomètre calorifique est placée dans la position qui correspond à une longueur d'onde infrarouge connue. Devant la fente collimatrice f et dans une cuve c, est disposée une lame de tourmaline l, taillée parallèlement à l'axe ; cette lame est mobile autour de la verticale, au moyen d'une tige porte-cristal dont les rotations sont mesurées sur un cercle horizontal.

On fait arriver sur ce cristal un pinceau lumineux polarisé dans un plan vertical et l'on mesure l'intensité i du rayon transmis par la lame dans différents azimuts, sa section principale étant horizontale. En particulier, la position de la lame, normale au faisceau incident, fait connaître l'intensité de la vibration principale extraordinaire i_e. On dispose ensuite la lame de façon que sa section principale soit verticale, ce qui donne i_o. On retire la lame de la cuve et l'on mesure l'intensité incidente I.

L'intensité étant le carré de l'amplitude de la vibration, on a

$$\sqrt{i_o} = \sqrt{\mathrm{I}}\, e^{-k_o z}, \qquad \sqrt{i_e} = \sqrt{\mathrm{I}}\, e^{-k_e z},$$

z étant l'épaisseur de la lame traversée par la lumière. En remplaçant i_o, i_e et I par les valeurs observées, on connaît, par ces formules, k_o et k_e. D'autre part, le rayon lumineux fait l'angle θ avec l'axe du cristal, quand celui-ci a tourné de $90°-\theta$ à partir de sa position normale au pinceau lumineux. Dans cette position, le coefficient d'absorption k est calculé, soit par la formule III du n° 6,

$$\frac{k}{n^2} = \frac{k_o}{n_o^2}\cos^2\theta + \frac{k_e}{n_e^2}\sin^2\theta, \tag{1}$$

soit par cette formule simplifiée

$$k = k_o \cos^2\theta + k_e \sin^2\theta. \tag{2}$$

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. IV, p. 5; 1895.

La presque identité de ces formules, dans le cas de la tourmaline, montre surabondamment qu'il suffit d'avoir des valeurs très grossièrement approchées des indices principaux n_o et n_e pour faire usage de la première. Les valeurs adoptées pour ce cristal ont été $n_o = 1,64$, $n_e = 1,62$ qui sont données dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* (¹).

Quant à l'épaisseur de cristal traversée par le rayon lumineux, elle est $\frac{z}{\sin\theta}$. L'expression théorique de l'intensité i est donc donnée par la formule

$$\sqrt{i} = \sqrt{I}\, e^{\frac{-kz}{\sin\theta}}.$$

Voici un exemple où les nombres se succèdent dans l'ordre des observations. Cet ordre a son importance à cause de la variation possible de l'intensité de la lampe Bourbouze employée comme source calorifique.

22. — *Exemple:*

21 avril 1892.

Tourmaline verte plongée dans le sulfure de carbone; épaisseur $z = 1^{mm},47$; longueur d'onde $\lambda = 1^{\mu},84$.

$\frac{\pi}{2}\theta$:	0°	10°	20°	30°	40°	50°	40°	30°	20°	10°	0°
i..:	34,5	33,7	32,0	27,0	22,7	16,9	23,0	27,2	31,5	34,0	34,8

$$I = 52,6, \qquad i_o = 19,7.$$

En adoptant, pour chaque valeur de θ, la moyenne des valeurs de i observées, on obtient le Tableau suivant pour la comparaison des valeurs observées et des valeurs calculées :

(¹) Voir à ce sujet le n° 29.

		i calculé	
θ	i obs.	form. 1.	form. 2.
90°.....	34,6	34,6	34,6
80°.....	33,8	33,8	33,8
70°.....	31,7	31,5	31,4
60°.....	27,1	27,6	27,5
50°.....	22,8	22,6	22,5
40°.....	16,9	16,5	16,4

Les écarts entre les nombres observés et les nombres calculés sont du même ordre que les écarts entre deux déterminations d'une même intensité i. L'accord est, on le voit, très satisfaisant.

23. Voici les résultats de deux autres séries faites le même jour (21 avril 1892), par la même méthode, pour la même longueur d'onde $\lambda = 1^{\mu},84$ et deux tourmalines vertes dont les épaisseurs z sont $0^{mm},735$ et $0^{mm},42$.

	$z = 0^{mm},735$		$z = 0^{mm},42$	
θ	i obs.	i calc.	i obs.	i calc.
90°.....	40,1	40,1	44,1	44,1
80°.....	39,1	39,6	43,1	43,7
70°.....	37,8	38,4	42,4	42,7
60°.....	36,2	36,1	41,0	40,9
50°.....	32,2	32,7	38,8	38,2
40°.....	29,0	28,1	34,4	34,5

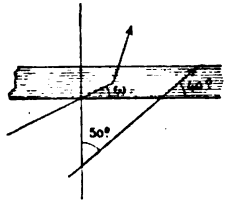
Les cristaux employés dans ces trois séries (n°s 22 et 23) ont été choisis parmi ceux qui ont servi à l'expérience du n° 1. Ils sont très purs.

24. *Lame de tourmaline taillée à 40° de l'axe optique.* — Cette taille permet d'embrasser le quadrant complet de $\theta = 0°$ à $\theta = 90°$. Une facette naturelle, laissée comme témoin, permet une orientation exacte de la lame. Malheureusement, le cristal s'est trouvé moins pur que les précédents : la matière absorbante y est répartie moins uniformément. Il en est résulté que les séries faites, suivant

la marche précédente, sont mauvaises. J'y ai remédié par l'artifice suivant, qui élimine assez bien les défauts d'homogénéité du cristal.

La section principale de la lame est toujours placée horizontalement, et dans des azimuts qui varient de 10° en 10°. Soit (*fig.* 3) ω l'un de ces azimuts comptés à

Fig. 3.



partir de la position normale; si z est l'épaisseur de la lame, l'épaisseur traversée par le faisceau lumineux est $\frac{z}{\cos\omega}$. D'autre part, l'angle du faisceau lumineux avec l'axe cristallographique est

$$\theta = 50° - \omega.$$

On polarise d'abord le rayon incident dans le plan vertical. Le rayon transmis par la tourmaline est alors le rayon extraordinaire. Son pouvoir absorbant étant k et l'intensité incidente I, l'intensité émergente sera

$$i = Ie^{\frac{-2kz}{\cos\omega}},$$

d'où

$$\frac{2kz}{\cos\omega} = L\left(\frac{I}{i}\right). \tag{1}$$

Les intensités I et i étant mesurées, cette formule fait connaître $\frac{2kz}{\cos\omega}$. Si l'on tourne le polariseur de 90° et qu'on mesure l'intensité incidente I_0 et l'intensité émer-

gente i_o pour la même position du cristal, on a, k_0 étant le pouvoir absorbant du rayon ordinaire,

$$\frac{2\,k_o\,z}{\cos\omega} = \mathrm{L}\left(\frac{\mathrm{I}_o}{i_o}\right). \tag{2}$$

Des formules (1) et (2), on tire

$$\frac{k}{k_o} = \frac{\mathrm{L}\left(\frac{\mathrm{I}}{i}\right)}{\mathrm{L}\left(\frac{\mathrm{I}_o}{i_o}\right)} = \frac{\log_{10}\left(\frac{\mathrm{I}}{i}\right)}{\log_{10}\left(\frac{\mathrm{I}_o}{i_o}\right)}. \tag{3}$$

Dans cette formule, l'épaisseur du cristal se trouve éliminée. Quel va être alors l'effet de la rotation de la lame hétérogène devant la fente collimatrice? Des régions un peu différentes du cristal vont être traversées par le pinceau lumineux étudié. Si l'effet de cette variation est d'augmenter la densité moyenne de la matière absorbante en jeu, cela équivaut à une augmentation de l'épaisseur traversée par la lumière dans un cristal homogène. Cet effet sera donc éliminé par l'application de la formule (3).

On comparera les valeurs de $\frac{k}{k_o}$ déduites de l'absorption au moyen de la formule (3) avec les valeurs théoriques calculées par la formule

$$\frac{k}{k_o} = \cos^2\theta + \frac{k_e}{k_o}\sin^2\theta. \tag{4}$$

Celle-ci ne renferme qu'une inconnue, $\frac{k_e}{k_o}$, qui sera déterminée par l'observation de $\frac{k}{k_o}$ relative à $\theta = 90°$.

Trois séries ont été faites les 24 et 27 février et le 2 mars 1893. Voici les valeurs moyennes obtenues :

θ.	Observé $\frac{k}{k_o}$.	Calculé $\frac{k}{k_o}$.	Diff. O — C.
0	0,998	1,000	— 0,002
10	0,987	0,990	— 3
20	0,943	0,960	—17
30	0,898	0,914	—16
40	0,834	0,858	—24
50	0,814	0,798	+16
60	0,734	0,742	— 8
70	0,719	0,697	+22
80	0,661	0,666	— 5
90	0,657	0,657	0

§ III. — Cristal clinorhombique. Épidote.

25. *Taille et disposition du cristal.* — Les cristaux d'épidote sont allongés dans le sens perpendiculaire au plan de symétrie et présentent un réseau perpendiculaire à ce plan. Parmi les faces de ce réseau, la face *p* se fait remarquer par son développement. Pour ces raisons, j'ai fait tailler par M. Werlein une lame d'épidote parallèle à la face *p*. Je l'ai placée devant la fente d'un goniomètre, les grandes arêtes verticales, et je l'ai fait tourner autour de la verticale. De cette façon, le rayon lumineux, toujours dans le plan de symétrie, traversait le cristal dans divers azimuts repérés par rapport à la face *p*.

Le rayon lumineux, polarisé dans le plan horizontal, se comporte comme un rayon ordinaire (n° 15); l'autre est assimilé au rayon extraordinaire.

Comme précédemment, le cristal était plongé dans une cuve de sulfure de carbone qui a sensiblement le même indice de réfraction pour les rayons calorifiques.

26. *Méthode de mesure.* — La méthode employée est celle du n° 24 : on a mesuré les rapports $\frac{I_o}{i_o}$ et $\frac{I}{i}$ du rayon incident au rayon transmis pour chacune des deux pola-

risations. On a (n° 24)

$$\frac{k}{k_0} = \frac{\log\left(\frac{\mathrm{I}}{i}\right)}{\log\left(\frac{\mathrm{I}_o}{i_o}\right)}. \tag{3}$$

Ces valeurs, observées pour les azimuts $+45°$, $0°$ et $-45°$, font connaître les trois constantes p, q, r de la formule (III) du n° 16

$$\frac{k}{k_o} = p + q\cos 2\omega + r\sin 2\omega. \tag{4}$$

Ces constantes étant connues, on déduit de la formule (4) les valeurs de $\frac{k}{k_o} = \frac{kz}{\cos\omega} : \frac{kz_o}{\cos\omega}$ pour un azimut quelconque ω. En multipliant par la valeur observée de $\log\left(\frac{\mathrm{I}_o}{i_o}\right)$, on a $\log\left(\frac{\mathrm{I}}{i}\right)$ calculé; on en déduit $\frac{\mathrm{I}}{i}$ calculé que l'on compare à $\frac{\mathrm{I}}{i}$ observé.

27. *Résultats des mesures et comparaison avec la formule.* — (*a*) 6 mars 1893. — Détermination des constantes p, q, r.

ω.	$+45°$.	$0°$.	$-45°$.
$\frac{k}{k_o}$.....	1,150	0,862	1,527

On en déduit

$$p = 1{,}338, \qquad q = -0{,}476, \qquad r = -0{,}138.$$

(*b*) 8 et 9 mars 1893. — Comparaison des valeurs de $\frac{\mathrm{I}}{i}$ observées avec celles qu'on calcule par la formule

$$\log\frac{\mathrm{I}}{i} = (p + q\cos 2\omega + r\sin 2\omega)\log\frac{\mathrm{I}_o}{i_o}.$$

ω.	$\frac{I_\omega}{I_0}$.	$\frac{I}{i}$. Observé.	$\frac{I}{i}$. Calculé.
+45°	1,200	1,239	1,233
+40	1,196	1,229	1,213
+35	1,185	1,212	1,186
+30	1,180	1,186	1,169
+25	1,170	1,162	1,151
+20	1,166	1,137	1,142
+15	1,160	1,129	1,133
+10	1,150	1,092	1,123
+ 5	1,145	1,112	1,120
+ 0	1,200	1,182	1,170
— 5	36,6	2,139	25,41
—10	1,306	1,522	1,271
—15	1,200	1,183	1,206
—20	1,200	1,227	1,220
—25	1,200	1,257	1,238
—30	1,200	1,282	1,258
—35	1,200	1,288	1,281
—40	1,200	1,330	1,301
—45	1,200	»	»

La concordance des nombres observés et calculés est suffisante, sauf pour les azimuts $\omega = -5°$ et $-10°$. Ces écarts sont dus au voisinage d'un axe optique.

28. *Perturbation due aux axes optiques des cristaux biaxes.* — La série précédente, reprise de degré en degré pour les azimuts ω compris entre 0° et −15°, a montré que la perturbation commence à −3°, atteint son maximum à −7° et cesse à −11°.

D'autre part, si l'on examine les deux images fournies par le rayon qui a traversé le polariseur placé à 0°, la lame et l'analyseur biréfringent, on constate que l'image ordinaire de l'analyseur, éteinte pour des azimuts quelconques, apparaît brusquement au voisinage des azimuts de perturbation. En même temps, l'image extraordinaire s'affaiblit. Si l'on met ensuite le polariseur à 90°, le rayon

extraordinaire, éteint en général, apparaît brusquement, tandis que le rayon ordinaire s'affaiblit.

Ce phénomène de dépolarisation, je l'ai analysé antérieurement (¹). C'est à lui qu'est dû l'écart constaté entre les nombres calculés par la formule et les nombres observés. Son explication résulte de l'étude des ondes planes dans le voisinage de l axe optique. L'amplitude de la perturbation doit donc être double de l'angle du faisceau incident. Cet angle était de 4°, 5 dans mes observations, ce qui est bien la moitié de l'amplitude de la perturbation observée.

C'est sans doute aussi à ce phénomène que sont dues les anomalies rencontrées par M. Ramsay.

§ IV. — Remarques diverses.

29. *Indices de réfraction.* — Dans ce qui précède, il est nécessaire de connaître les indices de réfraction du sulfure de carbone, de la tourmaline et de l'épidote pour les radiations observées.

Pour le sulfure de carbone, l'indice, mesuré par la méthode du prisme, a été trouvé égal à 1,60 (28 avril 1893).

Pour avoir les indices de l'épidote et de la tourmaline, on a collé deux lames de part et d'autre d'une lame de cuivre, sur une fenêtre pratiquée dans la lame; puis on a tourné la lame, plongée dans du sulfure de carbone, jusqu'à amener la réflexion totale des radiations calorifiques. L'angle de réflexion totale a fait connaître l'indice de réfraction par la formule $n = \frac{1}{\sin\alpha}$. On a trouvé

Épidote..... $n = 1,59$
Tourmaline... $n = 1,58$ (27 et 28 avril 1893).

Avec ces nombres, on peut, sans inconvénient sensible,

(¹) *Journal de Physique.*

regarder les deux derniers indices comme égaux à celui du sulfure de carbone, dans les mesures d'absorption rapportées plus haut.

30. *Séries préliminaires.* — Ces séries, communiquées à la Société de Physique dans sa séance du 1er avril 1892, sont moins précises que celles que j'ai rapportées plus haut. Elles semblaient vérifier la loi de M. H. Becquerel, mais elles vérifient aussi bien la théorie de Mallard. Voici les nombres observés, puis calculés par les deux formules :

(1) *Tourmaline brune :* $\lambda = 1^{\mu},84$ (10 mars 1892).

θ.		90°.	80°.	70°.	60°.	50°.	40°.	30°.
i observé		65,5	60,0	50,5	35,2	22,5	11,0	4,0
i calculé.	Becquerel.	65,5	61,4	50,5	35,8	21,3	10,1	3,4
	Mallard...	65,5	61,8	51,2	36,8	22,2	10,3	3,1

(2) *Deux tourmalines brunes appliquées l'une contre l'autre* (11 mars 1892 .

θ.		90°.	80°.	70°.	60°.	50°.	40°.
i observé		54,2	46,8	32,3	17,2	6,6	3,0
i calculé.	Becquerel.	54,2	7,5	32,1	16,2	5,8	1,3
	Mallard...	54,2	48,1	33,0	17,1	6,1	1,3

Une troisième série, faite dans des conditions un peu différentes, démentait la loi de M. H. Becquerel et se trouvait mieux d'accord avec la loi de Mallard :

(3) *Deux tourmalines brunes appliquées l'une sur l'autre* (24 mars 1892).

θ.		90°.	80°.	70°.	60°.	50°.	40°.
i observé		52,2	46,3	34,8	20,3	7,1	3,0
i calculé.	Becquerel.	52,2	45,9	31,1	15,7	5,6	1,3
	Mallard...	52,2	47,4	34,7	20,1	8,5	2,4

31. *Expériences de M. Becquerel.* — Les nombres observés sur la pennine (1) sont mieux vérifiés par la loi de Mallard que par celle de M. Becquerel.

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XIV, p. 21; 1888.

	k calculé.	
k observé.	Becquerel.	Mallard.
3,86	4,04	3,41
4,11	4,63	3,81
4,04	4,69	3,85

Au contraire, la série que M. Becquerel a faite sur l'épidote (2) est en accord remarquable avec sa loi et en désaccord formel avec la loi de Mallard. Voici les nombres :

	$\sqrt{i}$ calculé.	
$\sqrt{i}$ observé.	Becquerel.	Mallard.
14,30	14,37	11,20
5,56	5,64	4,86
9,33	9,36	7,22
9,43	9,36	7,22
12,31	12,34	10,52
9,20	9,16	7,13
9,11	9,16	7,13
6,33	6,28	4,93
11,78	11,71	10,08
11,50	11,71	10,08

Je n'ai trouvé aucune explication de cette anomalie. Cependant la loi de M. H. Becquerel semble bien condamnée par l'ensemble des autres expériences. Il serait souhaitable que l'auteur lui-même en fournît l'explication en reprenant ses expériences.

SUR LES VITESSES D'ÉTHÉRIFICATION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE ;

PAR M. MAURICE MESLANS (1).

Vers 1862, les grands travaux de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, sur les éthers, donnèrent à cette

(1) *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 891; 1889.

(2) Travail exécuté au Laboratoire de M. H. Moissan à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

partie de la Chimie sa forme définitive, en faisant connaître le mécanisme de la formation directe de ces composés, en établissant les lois de l'éthérification directe.

Plus tard, M. Villiers compléta l'étude de cette question, en fixant ces mêmes conditions pour l'acide sulfurique et les hydracides.

L'acide fluorhydrique cependant fut laissé de côté; toutes les tentatives d'éthérification de cet acide, et quelques-unes remontent au dernier siècle, étant demeurées sans résultat.

Il nous a paru intéressant de reprendre cette étude au double point de vue de la formation même des éthers fluorhydriques, et aussi de la mesure des vitesses et des limites de cette éthérification directe.

Nous avons fait connaître dans un précédent Mémoire(1), les appareils et les conditions expérimentales au moyen desquels nous avions pu réaliser les préparations directes des éthers fluorhydriques. Dans le travail que nous présentons ici, nous nous sommes proposé d'étudier les vitesses d'éthérification de l'acide fluorhydrique pour divers systèmes et sous différentes conditions, et d'en comparer les chiffres à ceux qu'ont fournis les autres acides.

Les limites d'éthérification de ce même acide n'étant atteintes, surtout aux températures peu élevées, qu'après des temps fort longs, leur publication sera l'objet d'une Note peut-être assez éloignée.

Avant de passer à l'examen des résultats que nous a fournis l'éthérification de l'acide fluorhydrique, nous allons indiquer la manière d'opérer que nous avons cru devoir adopter dans cette étude, les précautions qu'elle exige, et les causes d'erreurs qu'elle peut présenter. Les conditions spéciales créées par les propriétés mêmes de l'acide fluorhydrique, et en particulier par son action sur

(1) *Ann. de Ch. de et Phys.*, 7e série, t. I; mars 1894.

le verre et les métaux usuels, ainsi que par l'état gazeux de la plupart des éthers fluorhydriques, nous obligeront à insister quelque peu sur le détail des manipulations.

Comme dans le cas des acides organiques ou des hydracides, la méthode consiste à mélanger l'acide fluorhydrique et l'alcool en proportions définies, à déterminer la teneur en acide de la liqueur ainsi obtenue, à en soumettre une quantité connue à l'action de la chaleur, à des températures fixes et durant des temps déterminés, et enfin à titrer la quantité d'acide non éthérifié qui demeure dans l'échantillon après l'expérience. La différence entre les quantités d'acide, initiales et finales, représente le poids d'acide éthérifié. Le rapport de ce poids à celui de l'acide qui était théoriquement susceptible de se combiner à l'alcool mis en jeu, multiplié par cent, fournit le coefficient d'éthérification, ainsi que l'ont défini MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles.

Préparation des mélanges à éthérifier. — L'acide fluorhydrique anhydre provient de la décomposition du fluorhydrate de fluorure de potassium sec par la chaleur. Il est recueilli dans une petite bouteille de platine munie d'un bouchon rodé de même métal; cette bouteille est tarée, son augmentation de poids fournit la quantité d'acide anhydre qu'on y a recueilli; on pèse, dans une petite fiole, la quantité d'alcool absolu qui correspond à ce poids d'acide pour réaliser le système dont on veut étudier l'éthérification. Après avoir refroidi fortement les deux liquides, on verse l'alcool goutte à goutte dans l'acide qu'on continue de refroidir. La réaction est en effet très violente et dégage beaucoup de chaleur, surtout au début, et si l'on ne prend ce soin il se produit des projections dont le plus grave inconvénient est de fausser les proportions du mélange. Nous reviendrons plus loin sur ce fait qui nous servira à expliquer certaines particularités de l'éthérification qui nous a occupé.

Pour obtenir les mélanges d'alcool, d'acide et d'eau, on peut utiliser l'acide pur hydraté qu'il est plus aisé de préparer et de conserver. Il nous a paru plus commode d'avoir une liqueur-mère d'acide et d'alcool anhydres, riche en acide et qui sert aisément à obtenir tous les autres systèmes. Le mélange qui nous a semblé se prêter le mieux à ces dilutions est celui qui correspond à la formule

$$C^2H^6O + 4\,HFl.$$

Comme on ne saurait, à cause des complications d'appareil, mettre en marche, en même temps, une série d'expériences sur un même mélange, que les essais ne peuvent être faits que successivement et à des intervalles de temps parfois assez longs, il est très important de placer les mélanges à éthérifier dans des vases de platine bien clos, afin d'éviter qu'ils varient de composition, ou ne prennent d'humidité; comme on le verra plus loin, les vitesses varient beaucoup avec ces deux facteurs. Malgré les précautions ainsi prises pour conserver à la liqueur d'essais son titre constant, il est nécessaire avant chaque expérience d'en faire le contrôle. La manière de procéder à la prise d'échantillon qui nous a paru présenter le plus de sécurité est la suivante.

La bouteille de platine contenant la liqueur-mère est tarée, une certaine quantité du liquide qu'elle contient est versée dans le tube à expérience, qu'on ferme aussitôt; le flacon rebouché est pesé : on a ainsi le poids de liqueur mis en expérience; on procède de suite au titrage de la liqueur; pour cela, on en verse de même une petite quantité dans une capsule de platine contenant de l'eau et l'on obtient par une nouvelle pesée du flacon le poids de liqueur soumis au titrage. Celui-ci s'effectue au moyen d'une liqueur titrée de potasse en présence de phtaléine du phénol; on en déduit la composition de la liqueur et par là les poids d'acide et d'alcool renfermés dans le tube à expérience.

Si l'on veut opérer sur un mélange d'une composition différente de celle $C^2H^6O + 4HFl$, que présente la liqueur-mère, on calcule, d'après les poids obtenus, la quantité d'alcool ou d'eau qu'il est nécessaire d'employer pour réaliser le nouveau système, et on l'ajoute dans l'appareil même.

Dispositions expérimentales. — Le tube de verre scellé, si précieux pour ce genre de recherches, se trouvait naturellement éliminé dans le cas de l'acide fluorhydrique, et l'attaque des métaux usuels, celle du cuivre, qui ne nous avait pas présenté d'inconvénient sensible dans la préparation des éthers fluorhydriques, nous obligent de recourir aux métaux inattaquables, à l'or ou au platine, dans le cas de la détermination des vitesses d'éthérification.

Tout en conservant les dispositions générales de l'appareil qui nous a servi pour la préparation des éthers, nous avons dû modifier celui-ci de telle sorte que les mélanges à éthérifier ne fussent à aucun moment en contact avec un métal susceptible de décomposer l'acide fluorhydrique.

L'appareil, dont on trouvera le dessin et la description détaillée dans un Mémoire antérieur (1), se compose d'un tube de cuivre fermé d'un bout et muni à son extrémité ouverte d'une bague de même métal dressée avec soin. Ce tube s'emboîte exactement dans un tube d'acier foré, également fermé à l'une de ses extrémités et terminé à l'autre par un pas de vis extérieur. Sur ce tube peut se visser une sorte de tête d'acier évidée; elle sert d'écrou à une vis de pression qui permet de serrer fortement, sur la bague du tube de cuivre, une masse cylindrique en acier qu'on peut introduire par une ouverture latérale de la tête d'acier. Cette sorte de bouchon métallique, soigneusement dressée, est percée d'un canal étroit qui se continue

1) *Ann. de Ch. et de Phys.*, 7e série, t. I; 1894.

au dehors par un tube de cuivre; celui-ci est terminé par un robinet à pointeau.

Le tube de cuivre, d'abord, dans lequel sont placés les mélanges à éthérifier, doit, pour l'étude des vitesses d'éthérification, être doublé intérieurement d'une couche de métal inattaquable. Après quelques essais de dorure et de platinage qui ne donnèrent pas de bons résultats, nous avons adopté le procédé suivant.

Un fourreau de platine, fait d'une lame soudée à l'or fin, est exactement ajusté à l'intérieur du tube. Le fond en est également agrafé et soudé à l'or. Un collet de platine, soudé de même à l'orifice du fourreau, vient couvrir exactement la bague du tube de cuivre.

Ce fourreau, avant d'être mis en place, est essayé minutieusement, car, lorsque l'appareil a été soumis une fois à la pression pendant l'éthérification, le platine adhère au cuivre et toute fuite devient impossible à réparer. Malheureusement, cette précaution n'est pas toujours suffisante, et des fissures très légères, impossibles à dénoter à la pression ordinaire, quelquefois se manifestent quand l'appareil est sous pression et obligent à remplacer le fourreau. Le bouchon d'acier est également recouvert, sur la face qui doit s'appliquer sur le tube, d'une lame circulaire de platine soigneusement polie. Un petit tube de platine traverse de même le canal ménagé dans le bouchon et le tube de cuivre qui se rend au robinet; il est d'une part soudé à l'or au disque de platine, et son autre extrémité évasée tapisse le fond du robinet qui doit recevoir l'effort du pointeau. Ce dernier est lui-même terminé par un petit cône de platine.

Grâce à ce dispositif, les liquides enfermés dans l'appareil ne peuvent avoir de contact qu'avec le platine ou l'or.

La fermeture est obtenue hermétique en serrant fortement, au moyen de la vis de pression, le bouchon sur la bague, sans qu'il soit nécessaire de rien placer entre les

surfaces de platine. La seule condition est d'avoir des surfaces parfaitement polies, et de leur éviter toute rayure.

L'appareil est plongé dans un bain d'huile vertical, muni d'un régulateur de température et d'un thermomètre. Le robinet est terminé par un tube qui se rend sur une petite cuve à mercure afin de s'assurer qu'aucune fuite n'a lieu de ce côté.

Lorsque l'expérience est terminée, le tube est retiré du bain d'huile et abandonné à un rapide refroidissement.

Plusieurs des éthers fluorhydriques sont gazeux, le fluorure d'éthyle, en particulier, bout à —35°. Pour ouvrir l'appareil, il faut donc laisser dégager d'abord le gaz qu'il contient. Une cause d'erreur surgit du fait de l'entraînement des vapeurs d'acide fluorhydrique par les gaz. Cette perte, en diminuant le poids d'acide libre resté dans l'appareil, vient augmenter le coefficient d'éthérification. Nous avons eu recours à deux moyens pour réagir contre cette erreur. Le premier est basé sur l'avidité du fluorure de sodium pour l'acide fluorhydrique. Un petit tube en U, métallique, rempli de fragments de ce fluorure fondu, était placé à la suite du robinet et réuni à celui-ci après avoir été taré. La deuxième branche de ce tube était reliée à un tube de verre se rendant sur la cuve à mercure. On ouvrait le robinet et l'on réglait celui-ci de façon à n'avoir qu'un dégagement gazeux très lent. Lorsque le dégagement avait cessé, l'augmentation de poids du tube en U donnait la quantité d'acide fluorhydrique ainsi fixée. Ce procédé est assez commode, et le petit tube peut servir un grand nombre de fois; mais il expose à une légère erreur, à cause de la vapeur d'eau qui peut être retenue par le fluorhydrate de fluorure formé. Cette erreur est négligeable avec des mélanges d'alcool et d'acide anhydres, la petite quantité d'eau qui se forme pendant l'éthérification étant retenue à l'état d'hydrate d'acide fluorhydrique peu volatil. Dans la plupart de nos essais,

et surtout lorsque nous avons opéré avec des systèmes renfermant un excès d'eau, nous avons préféré retenir l'acide fluorhydrique entraîné par les gaz, au moyen d'une solution de potasse titrée; avec un dégagement lent, et en amenant les gaz dans la liqueur au moyen d'un tube de platine, ce procédé est meilleur que le précédent.

Lorsque le dégagement gazeux a cessé, le tube est ouvert, le liquide de l'appareil est versé dans une capsule de platine tarée; le tube, le bouchon et le robinet sont lavés, et les eaux de lavage réunies dans la capsule. On étend cette liqueur à un poids déterminé, et l'on procède au titrage de l'acide non éthérifié sur une portion de ce liquide.

On calcule la quantité d'acide ainsi contenue dans le poids total de liqueur, et en y ajoutant celle que l'on a recueillie pendant l'entraînement des gaz, on a le poids d'acide fluorhydrique non éthérifié.

On en déduit le coefficient d'éthérification comme il a été dit plus haut.

Nous dirons un mot maintenant des causes d'erreur qui se présentent dans ces expériences, et des précautions que nous avons cru nécessaire de prendre pour en diminuer l'effet.

1° Nous avons signalé déjà la difficulté qu'on rencontre à obtenir un fourreau de platine imperméable : la moindre impureté dans le métal peut en effet déterminer, sous l'effort de la pression intérieure pendant la durée de la chauffe (pression qui, dans certains cas, peut dépasser 100 atmosphères), une fuite très faible d'abord, et qui devient capable de livrer passage au liquide et de le refouler entre les deux enveloppes de cuivre et de platine si l'adhérence de celles-ci n'est pas parfaite. Pendant le refroidissement, une partie de ce liquide peut même demeurer emprisonné entre les deux parois et fausser complètement les résultats ; malheureusement, cet accident

s'est plusieurs fois produit dans nos expériences, aussi avons-nous pris soin de contrôler très fréquemment l'étanchéité de l'appareil par un essai que nous allons indiquer, et d'éliminer les expériences qui avaient précédé, lorsque l'essai indiquait une fuite du platine. Cet essai consiste à enfermer dans l'appareil un poids connu d'acide fluorhydrique hydraté, récemment titré, et, après une chauffe de plusieurs heures à 200°, à titrer l'acide demeuré dans l'appareil froid. Si le titrage ne fournit pas le poids d'acide initial, l'appareil doit être considéré comme suspect.

Beaucoup de nos expériences ont été ainsi éliminées, surtout quand les pressions étaient considérables, et nous n'avons conservé, pour les faire figurer dans ce travail, que celles qui nous ont paru à l'abri de cette erreur; elles ne représentent guère que le quart de celles que nous avons dû exécuter.

2° Avec les tubes de verre scellés, il est possible d'évaluer les temps de chauffe avec une suffisante approximation.

M. Villiers a pu, pour l'étude de l'éthérification de l'acide chlorhydrique à 100°, opérer avec des intervalles de temps de 4 minutes et obtenir des résultats comparables. Ici, le poids considérable de l'appareil, sa grande capacité calorifique introduisent une incertitude dans l'évaluation de la durée. Nous avons cherché à déterminer le temps qu'exigeait le système complet pour atteindre la température initiale du bain dans lequel on le plongeait, et nous avons constaté que ce temps était d'environ 30 minutes pour la température de 200°. Nous avons donc fait partir la durée de nos expériences seulement de ce moment; autrement dit, nous avons retranché 30 minutes à la durée totale de tous les essais. L'erreur qui peut résulter, d'ailleurs, de cette façon de compter les temps n'influence guère que les résultats des expériences de courte durée; comme elle est la même pour les divers sys-

tèmes essayés, elle ne doit se faire sentir que pour la détermination des vitesses d'un système unique aux temps voisins d'une heure, sans nuire aux comparaisons entre les vitesses aux mêmes temps, pour des systèmes différents.

3° Une légère erreur est toujours liée au titrage de l'acide dans les liqueurs, et, dans le cas d'un excès d'acide, cette erreur est beaucoup accrue : d'abord à cause de l'excès même de la quantité d'acide à titrer sur la quantité éthérifiée, et surtout à cause de l'évaluation qu'on est obligé de faire de la quantité d'acide théoriquement éthérifiable, d'après le poids d'alcool anhydre renfermé dans le mélange. C'est pour cette raison même que nous avons insisté, au début, sur la nécessité de conserver aux liqueurs leur composition constante et d'éviter surtout l'accès de l'humidité, afin de pouvoir évaluer, avec le plus de certitude possible, la quantité d'alcool mise en jeu et, par là, celle de l'acide qui pouvait s'y combiner théoriquement. On voit toute l'importance de ces précautions au point de vue de l'établissement exact du coefficient d'éthérification dans les systèmes présentant un excès d'acide; et, comme je le montre plus loin, ce sont les seuls qui fournissent l'éther fluorhydrique : donc les seuls sur lesquels les déterminations des vitesses d'éthérification aient pu être effectuées.

4° MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont montré les perturbations qui sont apportées dans les vitesses d'éthérification, ainsi que dans les limites, par l'état gazeux total ou partiel du système et par conséquent par le volume vide laissé dans les appareils au-dessus du liquide à étudier. Aussi avons-nous pris soin, quel que fût le mélange à éthérifier, d'en employer toujours un volume sensiblement égal, de façon à rendre les résultats comparables.

Conditions qui influent sur l'éthérification de l'acide fluorhydrique. — Parmi les conditions qui peuvent influer sur les vitesses d'éthérification, et dont MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont fait ressortir l'importance, nous

avons étudié celles qui présentent un intérêt plus particulier dans le cas de l'acide fluorhydrique, à savoir : la durée, la température, la présence d'un excès plus ou moins grand de l'un des deux corps en présence, acide et alcool, et l'action de quantités variables d'eau.

Dans nos expériences, si nous faisons exception pour celles qui ont porté sur des systèmes très riches en acide, nous avons toujours constaté la présence d'éther oxyde. Nous nous sommes efforcé d'en expliquer la formation par l'hypothèse d'alcoolates stables d'acide fluorhydrique dont nous poursuivons la recherche; les phénomènes calorifiques, que nous avons constatés en opérant sur les mélanges d'alcool et d'acide anhydres, paraissent aussi soutenir cette hypothèse.

Influence de la durée. — Nous n'avons pu opérer à la température ordinaire ni même à 100°, comme cela a été fait pour les autres hydracides, à cause de la lenteur excessive de l'éthérification à ces températures. Un seul essai, dans ces conditions, eût immobilisé notre appareil pendant plusieurs mois. Nous donnons ici le Tableau d'observations faites à 185° sur des mélanges formés de 1 molécule d'alcool absolu et de 2 molécules d'acide fluorhydrique anhydre.

Composition du mélange $C^2H^6O + 2HFl$.

Durée.	Température.	Coefficient d'éthérification.	Nouvelle portion éthérifiée en une demi-heure.
h m			
0.30	186°	7,3	»
1.00	188	18,0	10,7
1.30	188	25,5	7,5
2.00	186	29,0	3,5
3.00	187	34,1	2,5
4.00	190	36,2	1,05
5.00	186	38,0	0,9
8.00	187	40,4	0,4
10.00	186	41,2	0,2

Ainsi que le montre ce Tableau, l'éthérification, assez considérable au début, diminue rapidement, et après 10 heures le coefficient n'augmente plus que très peu.

La limite d'un pareil système paraît peu supérieure à 43 pour 100. C'est là un fait assez singulier, comparé à ceux qu'offrent les autres hydracides; mais la présence de l'éther ordinaire, qu'on rencontre dans chacune de ces expériences et dont la proportion paraît croître avec le temps, peut aider à l'expliquer, en rapprochant la manière d'agir de l'acide fluorhydrique de celle de l'acide sulfurique.

M. Berthelot a montré que pour ce dernier il y avait une rétrogradation du coefficient d'éthérification corrélative de la formation d'éther ordinaire, si l'on maintenait le système, éthérifié déjà, pendant quelque temps à 100°. M. Villiers, en étudiant ce phénomène à différentes températures, a démontré qu'il se produisait aussi à basse température, à 44°, que la limite était voisine de 45 pour 100 et qu'elle était indépendante de la température.

De même que pour l'acide sulfurique, on peut admettre que la formation d'éther a lieu aux dépens de l'éther fluorhydrique déjà formé, sous l'influence de l'alcool, avec régénération d'une partie équivalente de l'acide, d'après l'équation suivante

$$C^2H^5Fl + C^2H^5OH = C^2H^5 - O - C^2H^5 + HFl.$$

Influence de la température.

Composition du mélange $C^2H^6O + 2HFl$.

Température.	Durée en heures.	Coefficient d'éthérification.
100.....	6	0,0
140.....	4	1,8
170.....	4	18,0
190.....	4	36,2

Composition du mélange $C^2H^4O + 4HFl$.

Température.	Durée en heures.	Coefficient d'héthérification.
185°	1	42,3
220	1	60,1

A la température ordinaire et au voisinage même de 100°, l'éthérification n'est pas appréciable pour l'acide fluorhydrique. L'existence d'alcoolates stables d'acide fluorhydrique permettrait d'expliquer ce retard sur les autres hydracides. La quantité de chaleur dégagée par cette formation des alcoolates d'acide fluorhydrique est, comme je l'ai pu observer, très considérable et vraisemblablement supérieure à celle qui se dégage dans l'éthérification; à moins d'une dissociation plus ou moins avancée de cette combinaison, suivant la température à laquelle le mélange est porté, l'acide et l'alcool ne peuvent réagir et former d'éther fluorhydrique. A mesure que la température s'élève, la dissociation de cette combinaison s'accentue et l'éthérification a lieu avec des vitesses croissantes. De 140° à 170°, c'est-à-dire par une élévation de température de 30°, cette vitesse est décuplée.

Influence d'un excès d'alcool. — Si l'action de l'acide fluorhydrique sur l'alcool se rapproche, par certains côtés, de l'action des autres hydracides, elle s'en différencie nettement dans le cas d'un excès d'alcool. Alors que le coefficient d'éthérification limite croît dans le cas des acides iodhydrique, bromhydrique et chlorhydrique, avec l'excès d'alcool contenu dans le mélange, toute éthérification cesse, au contraire, quand l'acide fluorhydrique se trouve en présence d'un excès de ce corps. On ne constate que la seule formation d'une quantité d'éther oxyde parfois considérable et qui paraît croître avec l'excès même de l'alcool sur l'acide. Nous avons dit déjà comment on peut expliquer ce phénomène par l'action de l'alcool sur le fluorure d'éthyle, au fur et à mesure de sa formation.

La formation d'éther ordinaire se présente également, mais à un degré moindre, pour les autres hydracides, quand on emploie, comme l'a fait M. Villiers, un excès d'alcool, et que le mélange est porté à 100°. Mais, dans ce cas, non seulement l'excès d'alcool n'empêche pas l'éthérification de l'hydracide, mais encore il permet d'éthérifier les $\frac{90}{100}$ de l'acide, s'il est en grand excès.

Cette différence d'action trouverait peut-être son explication dans la réaction secondaire de l'acide sur l'oxyde d'éthyle formé ainsi : cette réaction, déjà moins énergique avec l'acide chlorhydrique qu'avec l'acide iodhydrique, ne pouvant s'accomplir dans le cas de l'acide fluorhydrique qu'à une température encore supérieure à celle que réclame l'éthérification.

Cette réaction de l'alcool sur l'éther fluorhydrique paraît d'ailleurs s'effectuer même en présence d'un certain excès d'acide, et la formation d'oxyde d'éthyle a lieu dans des mélanges formés d'une molécule d'alcool et de deux molécules d'acide fluorhydrique : mais elle cesse de se manifester, même à 220°, en présence de quatre molécules d'acide. Le Tableau suivant montre l'influence de ces excès d'acide sur la vitesse d'éthérification.

Influence d'un excès d'acide.

Mélanges de 1 *molécule de* C^4H^6O *et de n molécules d'*HFl.

Valeur de *n*.	Température.	Durée en heures.	Coefficient d'éthérification.
		h	
0,5	170°	3	0
1,4	170	3	4,5
2,5	170	4	18,0
0,5	185	2	0
2,0	185	1	18,0
2,0	185	8	40,4
4,0	185	1	42,3
4,0	186	8	52,1
1,0	225	1.30	1,5
2,0	220	1	60,0

On voit dans quelle proportion croît la vitesse d'éthérification avec l'excès d'acide. Alors que des proportions équivalentes d'alcool et d'acide à 225° ne donnent que des traces d'éther fluorhydrique et une très grande proportion d'oxyde d'éthyle, l'addition au mélange de trois molécules d'acide permet d'obtenir, dans les mêmes conditions de température et de temps, l'éthérification des $\frac{60}{100}$ de l'alcool mis en jeu, sans qu'il se forme d'éther ordinaire.

En mélangeant l'alcool et l'acide fluorhydrique anhydres, nous avons pu faire une observation qui paraît de nature à expliquer cette action favorable exercée par un excès suffisant d'acide. Nous avons constaté, et nous nous proposons d'effectuer à ce sujet des mesures exactes, que quand on verse de l'alcool absolu dans l'acide fluorhydrique anhydre, le dégagement de chaleur, très considérable au début, devient presque nul quand on a ajouté à quatre molécules d'acide une molécule d'alcool.

En rapprochant cette observation de celle que nous venons de faire, on peut penser qu'en présence d'un excès d'alcool, tout l'acide fluorhydrique est maintenu à l'état d'alcoolate stable $C^2H^6O + 4HFl$; l'éther fluorhydrique, qui peut prendre naissance lorsqu'une élévation suffisante de température amène une dissociation partielle de cet alcoolate, se trouve en présence d'un excès d'alcool qui le transforme en oxyde d'éthyle comme nous l'avons déjà indiqué.

Dans le cas, au contraire, d'un excès d'acide égal ou supérieur à 3 molécules, tout l'alcool est immobilisé à l'état d'alcoolate $C^2H^6O + 4HFl$ et ne peut réagir sur le fluorure d'éthyle au moment de sa formation.

Enfin, pour des excès d'acide fluorhydrique moindres que $3HFl$, une partie seulement de l'éther fluorhydrique est détruite, et le coefficient d'éthérification résulte de la différence de vitesse des deux réactions : formation d'éther fluorhydrique, d'une part, et d'autre part, réaction de l'al-

cool sur celui-ci, pour donner de l'oxyde d'éthyle avec régénération d'acide.

Les vitesses d'éthérification, telles que nous les avons obtenues, ne seraient alors que des vitesses apparentes, du moins pour des excès d'acide inférieurs à 3 molécules.

Influence de l'eau. — M. Berthelot a montré dans quelles proportions est retardée l'éthérification des acides organiques par la présence de l'eau, mais il a fait voir en même temps que, quelle que soit la dilution des systèmes, l'éthérification avait toujours lieu. Pour les acides minéraux, au contraire, ainsi que l'a prouvé M. Villiers, il existe une dilution limite, au delà de laquelle aucune éthérification ne peut se produire ; mais cette limite varie avec la température, et telle solution incapable de s'éthérifier à 44° va fournir une certaine quantité d'éther, si on la porte à une température plus élevée. Chaque température est caractérisée par une dilution limite. L'acide fluorhydrique présente, lui aussi, une limite de dilution dans ce sens, et celle-ci serait inférieure à celle qui a été trouvée pour les autres hydracides, ainsi qu'on le verra par les chiffres que nous avons obtenus à 220°. L'existence des hydrates d'acides et la stabilité bien connue de l'hydrate d'acide fluorhydrique permettent d'expliquer cette particularité.

Composition du mélange $C^2H^6O + 4(HFl + nH^2O)$.

Valeurs de *n*.	Températures.	Durée en heures.	Coefficient d'éthérification.
0	220	1	60
2	220	4	18
3	220	3	5
10	220	10	0

Ainsi qu'on le voit par ces chiffres, l'éthérification diminue rapidement de vitesse quand la proportion d'eau augmente. Elle se manifeste cependant encore pour des

systèmes dans lesquels l'acide fluorhydrique est en présence d'une quantité d'eau supérieure à celle que fournit l'hydrate fixe $HFl.2H^2O$, mais cela à une température élevée, 220°, à laquelle l'hydrate doit être partiellement dissocié.

On peut, on le voit, préparer les éthers fluorhydriques avec des rendements assez satisfaisants encore, en employant l'acide hydraté du commerce.

Influence de la nature de l'alcool. — Nous avons essayé de même l'éthérification de l'acide fluorhydrique par divers alcools monoatomiques et la glycérine, dans des conditions analogues à l'alcool ordinaire. La décomposition de plusieurs de ces alcools, sous la double influence de la chaleur et de l'acide fluorhydrique en dehors de l'éthérification est manifeste. En particulier pour l'alcool amylique et pour la glycérine elle m'oblige à différer la publication des résultats que j'ai obtenus. Pour la glycérine, la destruction a lieu à basse température déjà, et j'ai dû reprendre l'étude de l'éthérification de ce corps à une température où celle-ci exigera d'assez longs temps de contact.

Conclusions. — L'éthérification de l'acide fluorhydrique par les alcools, même lorsque ces corps sont entièrement dépourvus d'eau, est nulle ou extrêmement lente à se produire aux températures ordinaires, et même à 100°. A peine manifeste à 140°, sa vitesse croît rapidement avec la température, et à 220° le coefficient d'éthérification peut atteindre 60 pour 100 après une heure. D'après ces résultats, il est facile de concevoir que la formation directe des éthers fluorhydriques n'ait pu être réalisée dans les expériences de Scheele, de Reinsch et des savants qui l'ont tentée dans la suite, sous la pression atmosphérique.

Nous n'avons réussi à la produire qu'en faisant intervenir une température très supérieure à celle de l'ébullition des alcools éthérifiés et en opérant dans un appareil

spécial capable de résister à de fortes pressions et à l'attaque de l'acide fluorhydrique à cette température.

Dans ces conditions néanmoins, elle offre un procédé pratique de préparation des éthers fluorhydriques.

Nous avons étudié les vitesses d'éthérification de l'acide fluorhydrique et l'influence qu'exerce sur elles la durée, la température, la présence d'un excès plus ou moins considérable de l'un des corps en présence, acide ou alcool, et aussi l'addition à ceux-ci de proportions variables d'eau.

1° A température constante, l'éthérification, rapide au début, du moins au voisinage de 180°, se ralentit bientôt à mesure que la quantité éthérifiée augmente, et celle-ci paraît tendre vers une limite inférieure à celle des autres hydracides dans les mêmes conditions de température.

2° Les vitesses d'éthérification croissent très rapidement avec la température ; ainsi, en passant de 140° à 170°, c'est-à-dire pour une élévation de température de 30°, la vitesse est décuplée.

3° En présence d'un excès d'alcool sur celui que doit représenter la réaction suivante :

$$C^2H^6O + HFl = C^2H^5Fl + H^2O,$$

l'éthérification devient nulle, et l'on constate la formation de notables quantités d'oxyde d'éthyle. Elle croît, au contraire, avec un excès d'acide, la formation d'éther oxyde diminuant dans ce cas, pour devenir nulle quand le système est formé de 1 molécule d'alcool et de 4 molécules d'acide fluorhydrique.

Nous avons expliqué ces faits en admettant la réaction de l'alcool sur l'éther fluorhydrique et l'existence d'un alcoolate stable d'acide fluorhydrique $C^2H^6O + 4HFl$ dont l'existence semble confirmée par les phénomènes calorifiques qui se manifestent quand on mélange l'alcool à l'acide fluorhydrique.

Dans le cas d'un excès d'alcool, tout l'acide fluorhydrique se trouve immobilisé à cet état d'alcoolate, et l'excès d'alcool agit librement sur l'éther fluorhydrique, au moment de sa formation, pour le transformer en oxyde d'éthyle avec régénération d'acide fluorhydrique.

Dans le cas, au contraire, d'un suffisant excès d'acide, l'alcool étant tout entier retenu à l'état d'alcoolate

$$C^2H^6O + 4HFl$$

ne peut agir sur l'éther qui prend naissance, et il ne se forme pas d'oxyde d'éthyle, ainsi que nous l'avons constaté.

5° La présence de l'eau diminue la vitesse d'éthérification, par suite de la formation de l'hydrate stable d'acide fluorhydrique. Comme pour les autres hydracides, l'éthérification cesse à partir d'une certaine dilution. En résumé, l'action de l'acide fluorhydrique sur les alcools, tout en reliant ce composé aux autres hydracides, lui constitue cependant un caractère particulier, dû à la stabilité de ses combinaisons avec l'eau et les alcools, et paraît le rapprocher, par certains côtés, de l'acide sulfurique.

ANALYSE DE QUELQUES ÉCHANTILLONS DE CHANDOO ET ÉTUDE CHIMIQUE DE LA FUMÉE D'OPIUM;

PAR M. HENRI MOISSAN.

Les ravages exercés par la funeste habitude de fumer l'opium s'étendent à une grande partie de l'Orient et, depuis quelques années, à un nombre important de villes des États-Unis. Bien des travaux ont été publiés sur ce sujet. En 1856, Réveil, dans ses *Recherches sur l'opium* (1),

(1) RÉVEIL, *Recherches sur l'opium*. Thèse de doctorat en Médecine; 1856.

entreprit le premier l'étude chimique de la fumée d'opium. Seulement, ses expériences fort curieuses ont été faites à des températures non mesurées et, certainement, beaucoup trop élevées. De plus, les essais de Réveil ont porté sur l'opium de France ou sur des opiums très riches, contenant 13,20 pour 100 de morphine et non pas sur l'opium des fumeurs.

On sait que les Chinois ne fument pas l'opium tel qu'il est récolté, mais qu'ils lui font subir une préparation très délicate (1) et très longue (2) parfaitement décrite par M. Lalande. Cet opium, connu sous le nom de *chandôo*, ne renferme plus qu'une quantité de morphine inférieure à celle qu'il contenait avant sa préparation.

Comme le fait remarquer M. Lalande, les Chinois ne veulent pas de notre opium : « Ils le trouvent impropre à être fumé, fort et portant à la tête à cause de la présence de certains principes âcres et irritants qu'il contient toujours; de plus, il se carbonise et obstrue la pipe dont ils se servent pour fumer l'opium. »

Dans la publication de Réveil, dont j'ai parlé antérieurement, cet auteur se plaint déjà que le chandôo « soit très rare en Europe et qu'il soit très difficile de s'en procurer ». Possédant, grâce à l'obligeance de MM. Gréhant et Martin, trois échantillons de ce chandôo, le premier venant de Saïgon, le deuxième de Patna et le troisième de Shanghaï, j'ai cru devoir reprendre l'étude chimique de la fumée d'opium.

Je tenais à déterminer, au moyen de ce véritable opium des fumeurs, si l'action particulière qu'il exerçait sur

(1) LALANDE, *Opium des fumeurs* (*Archives de Médecine navale*, t. LIV, p. 33 ; 1890).

(2) A. CALMETTE, *Le ferment de l'opium des fumeurs* (*Archives de Médecine navale*, t. LVII, p. 132 ; 1892). M. le Dr Calmette, à la suite d'études entreprises au laboratoire de Micrologie de Saïgon, est arrivé à ne faire durer qu'un mois la fermentation de l'opium, qui, avant ses recherches, exigeait dix à douze mois.

l'homme était due à la morphine ou aux produits de sa décomposition pyrogénée et quels étaient les produits de cette décomposition.

J'ai d'abord fait l'analyse des échantillons employés dans ces recherches.

1° Chandôo provenant des Indes, de la manufacture de Patna. Il possède une consistance faiblement sirupeuse, une odeur fine et a été conservé pendant une dizaine d'années, ce qui lui donne, paraît-il, une grande valeur.

2° Chandôo produit avec de l'opium chinois, provenant de cultures de pavots de Wenchow (port chinois ouvert au commerce étranger et situé dans la province de Che-Kiang, sur la frontière de la province de Fokien).

Cet opium a été manufacturé à Shanghaï. Il est beaucoup plus fluide que le premier, son odeur est moins agréable et sa valeur commerciale est environ moitié moindre que celle du chandôo de l'Inde.

3° Échantillon provenant d'une bouillerie de Saïgon et qui était de fabrication plus récente.

Les analyses ont été faites en suivant, particulièrement pour le dosage de la morphine, les recommandations de M. Lalande qui a indiqué avec précision les précautions à prendre dans ce genre de recherches.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

N° 1. *Chandôo de Patna.*

Eau	27,20
Extrait sec	72,80
	100,00

L'extrait sec contenait

	Pour 100.
Partie soluble dans l'eau	74,17
Partie insoluble dans l'eau	25,83
Cendres de couleur ocreuse	2,44
» contenant silice + sesquioxyde de fer	0,24

Ce chandôo, assez riche en narcotine, renfermait

	Pour 100.
Morphine	8,97
Glucose	Néant.
Soufre	0,61
Chlore	Traces.

Enfin, l'acidité en acide sulfurique était de 1,73.

L'extrait soluble dans l'eau nous a donné un liquide peu coloré, ayant la teinte du madère et qui a rapidement perdu sa couleur par agitation avec le noir animal.

N° 2. *Chandôo de Shanghaï.*

Eau	22,71
Extrait sec	77,29

L'extrait sec contenait

Partie soluble dans l'eau	94,34
Partie insoluble dans l'eau	5,66
Cendres totales	10,37

Ce chandôo renfermait

Morphine	6,20
Glucose	22,50
Soufre	1,17
Chlore	Traces.

Enfin, l'acidité en acide sulfurique était de 4,10.

La partie soluble dans l'eau a fourni un liquide de couleur foncée, difficile à décolorer par le noir animal.

La faible quantité de morphine que présente ce chandôo, la présence de cendres d'un poids aussi élevé et surtout sa richesse inattendue en glucose nous démontrent que la falsification fleurit aussi bien dans le Céleste Empire que dans l'Europe moderne.

N° 3. *Chandôo de Saïgon.*

Le troisième échantillon, qui provenait de Saïgon, était de meilleure qualité; il nous a donné les chiffres suivants :

Eau	32,12
Extrait sec	67,88.

L'extrait sec contenait

Partie soluble dans l'eau	97,20
Partie insoluble dans l'eau	2,80
Cendres totales	4,12

renfermant de la chaux, de la silice, du fer, de la potasse, de la magnésie et des traces de cuivre.

Morphine	7,30
Glucose	1,20

Enfin, l'acidité en acide sulfurique était de 4,87.

Dans l'eau, il produisait une solution madère foncé, facilement décolorée par le noir animal.

L'étude de la fumée du tabac a démontré que l'action particulière exercée par ce corps n'était pas due seulement à la nicotine, mais encore à l'acide cyanhydrique, à l'oxyde de carbone et à une collidine qui se produit pendant la combustion lente du tabac à fumer(1). Les travaux de MM. Cahours et Étard ont établi depuis longtemps cette formation de la collidine et d'une hydrocollidine par décomposition pyrogénée de la nicotine (2).

Il ne faut pas oublier que l'opium se fume d'une façon toute différente de celle du tabac. Les nombreux voyageurs qui ont fumé ou qui ont vu fumer l'opium en

(1) Dr Gustave Le Bon, *La Fumée du tabac*, 2e édition; 1880.

(2) Cahours et Étard, *Note sur de nouveaux dérivés de la nicotine* (*Comptes rendus*, t. XC, p. 275).

Orient (1), nous donnent à ce sujet les renseignements suivants :

Le fumeur se couche sur une natte et place auprès de lui une petite lampe à huile dont la flamme est maintenue bien verticale par un globe de verre. Le fumeur prend alors, à l'extrémité d'une longue aiguille pointue, une petite quantité d'extrait d'opium ou de chandôo (environ $0^{gr},25$). Il sèche d'abord avec soin, au-dessus de la flamme et à l'extrémité de son aiguille, cette petite quantité d'opium qui se boursouffle, se déshydrate tout en conservant une belle couleur ambrée. Il fait adhérer cette masse encore molle et chaude au foyer de sa pipe, la traverse à l'aide de sa longue épingle, puis la laisse refroidir. La pipe est alors prête à être fumée; en s'allongeant sur le côté, le fumeur place l'ouverture de la pipe à 1 ou 2^{cm} au-dessus de la flamme et il fait ensuite pénétrer un assez grand volume d'air chaud au travers du foyer par une aspiration longue et profonde. En une fois ou deux, la pipe est fumée.

On dessèche à nouveau une petite masse de chandôo et cette opération est renouvelée trente, quarante fois ou plus, suivant les habitudes plus ou moins invétérées du fumeur.

La fumée produite dans ces conditions est légèrement bleutée, d'une saveur douce et d'une odeur très agréable.

Nous devons rappeler aussi que la pipe chinoise, qui nous a servi dans nos expériences, était formée d'une sphère creuse en terre de 5 à 6^{cm} de diamètre, percée de deux petites ouvertures, l'une qui est en contact avec le bambou creux qui forme le tuyau de la pipe et l'autre qui reçoit la petite masse d'opium.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

Un fumeur expérimenté a fumé devant nous huit pipes d'opium et la fumée sortant de ses voies respiratoires a été renvoyée dans

(1) Dr ERNEST MARTIN, *Les abus de l'opium* (*Revue scientifique*, t. L, p. 75; 16 juillet 1892).

deux flacons laveurs, l'un contenant de l'eau distillée et l'autre de l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Après l'expérience, ces liquides ne contenaient qu'une trace d'alcaloïde. Nous n'avons obtenu de précipité qu'avec le réactif d'Yvon et il nous a été impossible sur une aussi petite quantité de déceler la présence de la morphine.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

La même personne a fumé douze pipes d'opium dans les mêmes conditions et les liquides dans lesquels la fumée a passé ne nous ont pas donné une réaction plus nette. Du reste, cette fumée bleutée dont nous parlions précédemment est très légère et difficile à condenser.

TROISIÈME EXPÉRIENCE.

Nous utilisons encore la pipe chinoise, mais, pour produire l'aspiration, nous avons employé une trompe à robinet qui nous permettait de faire passer momentanément un volume d'air assez grand sur l'opium déposé sur la pipe et chauffé par la petite lampe dont nous avons parlé précédemment.

La fumée traversait encore deux flacons laveurs. Notre appareil a fumé ainsi la valeur de dix pipes et, dans les liquides recueillis, nous avons non seulement obtenu des précipités par les réactifs généraux des alcaloïdes mais il nous a même été possible de caractériser la morphine par le réactif de Froedh (molybdate de sodium et acide sulfurique).

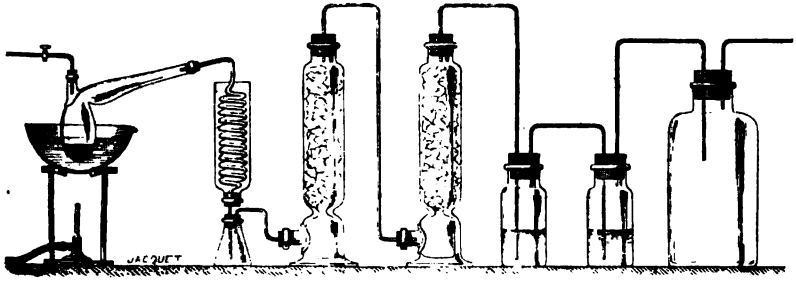
Dans cette troisième expérience, la combustion ne paraissait pas se faire avec une grande régularité. Avant de remplacer le fumeur par un appareil automatique, il nous a semblé indispensable de prendre la température de la combustion de l'opium dans la pipe chinoise.

Lorsque l'on sèche le chandôo, la température prise avec un thermomètre à mercure ne dépasse pas 240°. Au moyen d'une pince thermo-électrique, nous avons pu déterminer la température dans le foyer même de la pipe à opium au moment où la fumée se produit. Cette température est

de 250° quand on a soin de fumer dans de bonnes conditions et sans faire brûler l'opium. A l'entrée du bambou, la température n'est plus que de 50°.

Possédant ces mesures, nous avons installé un appareil dans lequel il a été possible de mettre une quantité de chandôo suffisante pour obtenir en une fois des résultats chimiques pouvant être soumis à l'analyse.

Fig. 1.



Le chandôo était placé dans une petite cornue tubulée maintenue dans un bain de nitrates à une température que l'on pouvait régler avec facilité. Un tube de verre coudé, placé dans la tubulure supérieure, permettait l'arrivée de l'air. A la suite de cette cornue, deux longues éprouvettes remplies de fragments de porcelaine, mouillés d'eau distillée, retenaient les liquides condensés par simple refroidissement. Deux flacons laveurs à acide chlorhydrique étendu étaient placés ensuite. Enfin, une trompe et un flacon de 4^{lit} muni d'un robinet de verre nous servaient à faire des aspirations successives.

Dans ces conditions, lorsque la température atteint 350°, on voit cette fumée bleutée, que l'on produit au moyen de la pipe à opium, se dégager en abondance et remplir tout l'appareil, malgré les différentes couches de liquide qu'elle doit traverser. La température restant constante, la quantité de fumée produite dans ces conditions

n'est pas très grande, et l'on remarque nettement que, lorsqu'elle ne se forme plus, il faut élever la température de 25° à 30° pour en produire une nouvelle quantité. Dès la température de 300°, l'odeur change ; elle devient moins agréable, et la fumée prend en même temps une couleur un peu blanche et un aspect plus lourd. Lorsque cette nouvelle portion de fumée s'est formée, il faut continuer à chauffer de plus en plus, pour que le dégorgement ne s'arrête pas. On peut ainsi fractionner le fumage de l'opium par 25° jusqu'à la température de 400° à 425°.

En ayant soin de recueillir les liquides et de changer les éprouvettes et les flacons laveurs à chaque fractionnement, on n'a plus qu'à faire l'analyse chimique de ces différentes solutions pour se rendre compte des produits qui se forment entre 250° et 425°.

QUATRIÈME EXPÉRIENCE.

Le bain-marie qui entourait la cornue a été maintenu d'une façon constante à la température de 250°.

Cette expérience a été faite sur 5^{gr} de chandôo. Dans ces conditions, la quantité de matières entraînées par la fumée est excessivement faible. La vapeur d'eau qui se condense dans le petit serpentin est à peine colorée. Elle nous a donné les réactions suivantes :

Par le réactif de Froedh (acide sulfurique concentré renfermant un milligramme de molybdate de sodium par centimètre cube), coloration violette très nette ;

Avec le sélénite d'ammonium et l'acide sulfurique, coloration bleu verdâtre ;

Enfin, réduction de l'acide iodique.

Comme la quantité d'alcaloïde recueilli dans les produits distillés était très faible, nous avons tenu à opérer sur un poids d'opium beaucoup plus grand.

CINQUIÈME EXPÉRIENCE.

Nous avons placé dans la cornue 20^{gr} de chandôo de Saïgon et nous avons fait varier la température de 250° à 280° en l'augmentant lentement et par 10° environ chaque fois. Les bouffées d'air qui traversaient l'appareil, grâce à la trompe, n'entraînaient qu'une fumée peu chargée de principes volatils.

Dans ces nouvelles conditions, nous avons pu caractériser nettement l'existence de la morphine dans l'eau de condensation du serpentin, dans les eaux de lavage des deux éprouvettes et jusque dans les liquides des deux flacons laveurs qui terminaient l'appareil. Cette morphine a été reconnue au moyen des réactions suivantes :

Coloration violette par le réactif de Frœdh;

Coloration bleu verdâtre par le sélénite d'ammonium additionné d'acide sulfurique ;

Réduction de l'acide iodique ;

Coloration brune par l'acide sulfurique mélangé de chlorate de potassium ;

Précipitation du chlorure de platine ;

Coloration bleue par la solution de perchlorure de fer.

La fumée qui se produit dans cette expérience est bien difficile à condenser, même en présence de l'humidité; elle traverse tout l'appareil et une notable quantité de fumée est entraînée par la trompe.

SIXIÈME EXPÉRIENCE.

La même expérience a été répétée avec la même dose de chandôo et à une température comprise entre 250° et 270°.

Les résultats ont été tout aussi nets et la morphine a été caractérisée avec facilité dans tous les liquides de l'appareil.

SEPTIÈME EXPÉRIENCE.

Afin de nous rendre compte de l'entraînement de l'alcaloïde contenu dans le chandôo, nous avons placé 1^{gr} de morphine réduit en poudre grossière dans la cornue de l'appareil que nous avons décrit précédemment. Le bain-marie a été porté à la température de 250° et l'on a fait arriver dans l'appareil de l'air saturé de vapeurs d'eau à la température de 90° à 95°. Dans ces

conditions, la morphine est entraînée dans tout l'appareil et elle se trouve jusque dans les liquides des derniers flacons. Comme les deux éprouvettes sont remplies de fragments de porcelaine humide et contrarient le mouvement des gaz; comme, de plus, la vapeur d'eau est retenue dans le serpentin, il faut admettre que la morphine est légèrement volatile ou qu'elle peut être bien facilement entraînée par la vapeur d'eau.

HUITIÈME EXPÉRIENCE.

5^{gr} de morphine très bien cristallisés ont été chauffés dans la panse d'une petite cornue. On a fait passer des bouffées d'air sec ainsi que dans les expériences précédentes faites sur le chandôo. A froid, on n'a pas trouvé trace de morphine dans l'appareil, mais, en plaçant brusquement la cornue dans le bain-marie chauffé à 250°, la morphine a fondu puis a noirci en quelques instants. Cinq minutes après, l'expérience était arrêtée et l'on constatait dans le serpentin, dans les éprouvettes et dans les flacons l'existence de la morphine. La morphine était beaucoup plus abondante que dans les expériences faites avec 30^{gr} de chandôo, et le liquide des derniers flacons donnait même un précipité par l'acide chlorhydrique.

Quand on porte la morphine brusquement à la température de 300°, il se produit de l'ammoniaque et de la méthylamine; au contraire, à 250°, il ne se forme que des traces de ces composés.

Ces expériences nous amènent à la conclusion suivante :

Quand la température n'est que de 350°, la quantité de matières entraînées par la fumée est excessivement faible. Elle est formée de parfums volatils et d'une petite quantité de morphine. Cette morphine, nous l'avons caractérisée d'une façon très nette, et c'est bien à elle que sont dus, dans ce cas particulier, les phénomènes recherchés par les fumeurs d'opium.

Mais il ne faut pas oublier que, en Chine comme dans l'Inde, le nombre de personnes dont la fortune est suffisante pour fumer directement le chandôo est assez restreint.

Ces fumeurs ont soin, le plus souvent, de s'arrêter à la période d'excitation que peut fournir cette petite quantité de morphine mise directement au contact de la muqueuse des poumons ; ils atteignent un âge très avancé, conser-

vant leur habitude de fumer ce chandôo de première qualité et ne paraissent pas s'en trouver plus mal que la plupart des fumeurs de tabac.

Mais le commerce va nous fournir un opium de qualité bien différente.

Les résidus que renferme la pipe chinoise sont réunis à tout ce qui s'est condensé à l'intérieur de cette dernière. Ce mélange est revendu sous le nom de *dross*. (D'après M. Lalande, ce dross valait, en 1890, 120^{fr} le kilogramme.)

Ce reliquat d'opium ne distille qu'à une température beaucoup plus élevée, et si l'on étudie alors les corps qui se produisent, on remarque que les composés toxiques apparaissent avec rapidité.

NEUVIÈME EXPÉRIENCE.

25^{gr} de ce résidu, connu sous le nom de *dross*, sont placés dans la petite cornue et l'expérience est conduite comme précédemment. A la température de 250°, rien ne distille et il ne se produit pas de fumée; il faut atteindre 300° pour que la distillation commence. La fumée produite dans ces conditions se condense et se dépose plus facilement dans les appareils. La température a été portée jusqu'à 325°, et l'on a recueilli un liquide ambré qui nous a donné des réactions caractéristiques.

Ce liquide a été additionné d'acide chlorhydrique, puis porté à l'ébullition, et il s'est formé un dépôt rouge de pyrol (matières du groupe du pyrol résinifiées par l'acide chlorhydrique). On distille ensuite la moitié du liquide et dans la partie distillée on constate la présence de l'acétone par la rédaction de l'iodoforme. Les eaux acides qui restent dans la cornue ne contiennent plus que des bases sous forme de chlorhydrates; elles sont filtrées, puis sursaturées par la potasse et enfin distillées. Le liquide condensé, très ammoniacal, renferme tous les alcaloïdes volatils. Il présente nettement l'odeur des bases pyridiques, mais ce sont surtout les bases hydropyridiques qui semblent dominer. Il est facile de les mettre en évidence en les traitant par une solution d'azotate d'argent en présence d'un mélange d'ammoniaque et de potasse. La réduction est abondante et le tube de verre dans lequel se fait la réaction est parfaitement argenté. Du reste, le liquide recueilli précipite l'eau de brome en jaune et fournit les réactions générales des alcaloïdes.

Il se produit donc dans cette distillation du pyrrol de l'acétone des bases pyridiques et hydropyridiques.

DIXIÈME EXPÉRIENCE.

40^{gr} d'opium falsifié de Patna ne nous ont pas donné de fumée à 250°, et chauffé à 325° il nous ont fourni un liquide qui avait les caractères du précédent. Il renfermait de l'acétone, des bases pyridiques et hydropyridiques.

Les opiums falsifiés se conduisent donc comme le dross, et les produits qui se dégagent quand on les fume sont tout à fait différents de ceux que fournit un chandôo de bonne qualité.

Conclusions. — Lorsque l'on fume l'opium, la température de décomposition du chandôo commence à 250° et peut s'élever jusqu'à 425°.

Dans la première distillation à 250°, il passe de la morphine et des parfums ; puis, la température nécessaire à une nouvelle décomposition s'élevant, il se produit vers 300° une fumée moins odoriférante, plus âcre, entraînant toujours une petite quantité de morphine, mais chargée de bases pyridiques plus ou moins toxiques.

En résumé, il nous semble que l'on doit considérer chez le fumeur d'opium deux cas bien différents :

1° Celui où l'on ne fume que du chandôo de très bonne qualité et où la fumée n'apporte aux poumons qu'une très petite quantité de morphine et de parfums agréables ;

2° Celui où l'on fume du dross ou de l'opium falsifié, dont la décomposition ne se fait qu'à une température de 300° avec production de composés toxiques tels que : pyrrol, acétone, bases pyridiques.

Nous pouvons comparer cette double action à l'alcoolisme produit dans un cas par l'ingestion répétée d'une petite quantité d'alcool de bonne qualité, et, dans l'autre, à l'état misérable dans lequel succombe l'homme adonné à l'absinthe.

SUR LA BENZOILQUININE;

PAR M. A. WUNSCH.

M. Schützenberger a obtenu autrefois (1) toute une série de dérivés benzoïques d'alcaloïdes, en traitant ces alcaloïdes par le chlorure benzoïque. Entre autres produits, il a préparé ainsi la benzoïlquinine, qu'il a décrite comme une masse résineuse et incristallisable, la quinine dont on disposait à cette époque n'étant pas pure. Ayant repris son expérience avec de la quinine tout à fait pure, que l'industrie fournit aujourd'hui, à l'état de sels, dans un état de pureté déjà très satisfaisant, j'ai obtenu la base benzoïlée cristallisée en prismes incolores très nets. Ce résultat m'a permis de faire l'étude de la benzoïlquinine et d'un certain nombre de ses dérivés. Quelques-uns des faits que cette étude m'a donné l'occasion d'établir ont déjà été l'objet d'une publication abrégée dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (2); je me propose de faire connaître ici l'ensemble de mes recherches, ce qui me permettra d'ajouter d'autres faits à ceux antérieurement annoncés.

Au préalable, je dois présenter ici une observation relative à une publication faite sur le même sujet, par M. Henning, de Berlin (3), peu de temps après l'apparition de ma première Note. Dans la Note qu'il intitule : *Sur quelques nouveaux dérivés des alcaloïdes des quinquinas,* l'auteur s'occupe à peu près exclusivement de composés déjà décrits antérieurement; c'est ainsi qu'il reproduit, sans le citer, il est vrai, le travail de M. Léger sur la benzoïlcinchonine (4).

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences.* t. XLVII, p. 233.
(2) *Ibid.*, t. CXIX, p. 407; 13 août 1894.
(3) *Berichte der pharmaceutischen Gesellschaft,* 24 octobre 1894.
(4) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* 10 juillet 1893.

En ce qui touche spécialement la benzoïlquinine, M. Henning ne se borne pas seulement à reproduire ce qu'a dit M. Schützenberger en 1858, c'est-à-dire à une époque où l'on ne savait guère purifier la quinine; il ajoute dans une forme dubitative que, d'après mon travail, la benzoïlquinine « cristalliserait » et « donnerait » des sels cristallisables. Je ne veux, bien entendu, élever aucune réserve contre le dire de M. Henning, lorsqu'il présente la base obtenue par lui comme mal définie, incristallisable et dépourvue de la propriété de former des sels cristallisés. D'autre part, je dois protester contre la forme dubitative adoptée par mon contradicteur, en faisant remarquer qu'il ne donne aucune justification de son opinion. Je ne rechercherai pas ici la cause de nos divergences, les faits rapportés plus loin étant de nature à écarter toute incertitude.

Je dois à M. Wyrouboff de pouvoir ajouter à mes descriptions la détermination cristallographique de la benzoïlquinine et de quelques-uns de ses sels. Je suis heureux d'adresser ici à ce savant mes bien reconnaissants remercîments.

I. — Benzoïlquinine.

Préparation de la benzoïlquinine. — Dans le procédé de M. Schützenberger, c'est-à-dire dans le traitement de la quinine par un excès de chlorure de benzoïle à la température du bain-marie, la réaction s'effectue conformément à la formule suivante, en donnant naissance au chlorhydrate de benzoïlquinine :

$$C^{20}H^{24}Az^2O^2 + C^6H^5CO.Cl = C^{20}H^{23}(C^6H^5CO)Az^2O^2.HCl.$$

Suivant l'excès de chlorure benzoïque que l'on emploie, et la durée du chauffage au bain-marie, le mélange prend la forme d'une pâte, composée du monochlorhydrate de benzoïlquinine suspendu dans l'excès de chlorure benzoïque, ou celle d'un sirop épais, toujours un peu coloré,

formé du même sel en dissolution dans le chlorure benzoïque. Il est nécessaire de faire intervenir un grand excès de chlorure de benzoïle, 5 parties de celui-ci pour 3 parties de quinine, afin de transformer la totalité de la quinine ; sans cette précaution, une certaine quantité de quinine non attaquée reste, après traitement, mélangée à la benzoïlquinine et empêche la cristallisation de celle-ci. En chauffant au-dessus de 100°, vers 110° par exemple, on peut, il est vrai, parfaire la réaction sans employer un excès de chlorure benzoïque aussi fort que celui indiqué plus haut, mais les faits se compliquent dans ces conditions ; la masse se colore et se charge de produits secondaires, qui empêchent la base benzoïlée de cristalliser, à moins qu'on ne fasse intervenir des purifications entraînant des pertes considérables. Peut-être, dans ces circonstances, la réaction porte-t-elle en partie sur le groupe méthoxyde de la quinine, ce qui expliquerait la multiplication des produits.

En résumé, pour la préparation de la benzoïlquinine, il faut : 1° employer un grand excès de chlorure de benzoïle ; 2° chauffer au bain-marie afin d'effectuer la réaction en évitant la coloration du mélange.

Il semble inutile d'ajouter que l'intervention de l'humidité de l'air doit être empêchée puisqu'elle décompose le chlorure benzoïque en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide benzoïque qui neutralisent la quinine ; cependant cette décomposition peut expliquer dans une certaine mesure l'insuccès de M. Henning qui opère la réaction dans une capsule, c'est-à dire en exposant largement le produit à l'action de l'humidité atmosphérique.

Après divers essais, j'ai été conduit à adopter le procédé suivant, qui donne un rendement presque théorique ; en l'employant, j'ai obtenu, avec 60^{gr} de quinine pure, 76^{gr} de benzoïlquinine pure et cristallisée (théorie $79^{gr},2$).

100^{gr} de chlorure de benzoïle étant échauffés dans un

matras au bain-marie, on ajoute peu à peu, en agitant fréquemment, 60^{gr} de quinine pure, exactement séchée et finement pulvérisée. Pour éviter que la quinine se fixe à la paroi du matras, dont elle se détacherait ensuite difficilement, on se sert pour l'introduire d'un entonnoir de papier glacé ; on n'en ajoute une nouvelle quantité qu'après dissolution de la précédente par le réactif. On bouche enfin le matras et on le chauffe, toujours au bain-marie, jusqu'à formation d'un mélange homogène. On obtient ainsi un produit presque incolore, qui se présente sous forme d'une pâte molle, épaissi qu'il est par du monochlorhydrate de benzoïlquinine en lamelles cristallines brillantes. Après refroidissement complet, la masse est traitée, à plusieurs reprises, par un grand volume d'eau *bien froide*. En opérant rapidement et à froid, on peut séparer directement le chlorure benzoïque non attaqué, qui reste quelque temps insoluble dans l'eau froide, du chlorhydrate de benzoïlquinine qui se dissout immédiatement. Dans ces conditions, l'excès de chlorure de benzoïle purifie la liqueur aqueuse en lui enlevant le peu de matière colorante qui peut s'être formé ; ce chlorure benzoïque, séparé et séché aussitôt, puis purifié par distillation, peut servir à une autre opération.

Les solutions aqueuses, décantées, sont mélangées et abandonnées jusqu'au lendemain dans un endroit frais : le chlorure benzoïque resté en suspension dans la solution se décompose et des cristaux d'acide benzoïque se séparent ; on filtre la liqueur et on la verse dans un excès d'ammoniaque, ce qui donne la base benzoïlée sous la forme d'un précipité blanc et volumineux. Le précipité est lavé par décantation avec de l'eau froide ; deux ou trois lavages enlèvent le plus grand excès de l'ammoniaque. En évitant d'attendre que la base se réunisse en une masse visqueuse, on agite le produit avec de l'éther qui dissout aisément la benzoïlquinine. La solution éthérée est sépa-

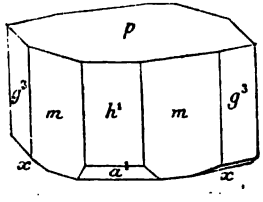
rée, lavée à l'eau et filtrée; après concentration par distillation, elle abandonne, au bout de quelques heures, ordinairement après 15 ou 20 heures, la benzoïlquinine en cristaux.

Si l'on pratique le lavage à l'eau tiède ou si on le continue trop longtemps, la base se réunit en une masse poisseuse, presque plastique, qui rend ensuite pénible le traitement à l'éther; en outre, la solution éthérée ainsi obtenue ne donne pas directement la benzoïlquinine cristallisée. Pour transformer la base poisseuse en cristaux, il faut la reprendre par l'acide chlorhydrique dilué; la solution obtenue, qui est colorée, est additionnée d'ammoniaque jusqu'à production d'un faible précipité entraînant la matière colorante; on filtre et on achève ensuite la précipitation; puis on reprend par l'éther après lavage à l'eau. On peut encore transformer la base plastique en cristaux, en la reprenant par l'éther après l'avoir desséchée à 110°, mais le rendement est, dans ce cas, très faible.

Propriétés de la benzoïlquinine. — La benzoïlquinine se présente sous forme de prismes incolores, très nets, très réfringents, dont M. Wyrouboff a bien voulu étudier la forme et sur lesquels il m'a remis la note suivante :

Benzoïlquinine.

Fig. 1.



Clinorhombique.

Faces observées : p (001), h^1 (100), m (110), g^3 (120), x ($\bar{1}24$), a^1 ($\bar{1}01$).

Les faces x et a^1 sont très rares. On ne trouve généralement que la base et les faces de la zone prismatique.

La plupart des faces de la zone h^1 g^1 (100-010) sont striées;

La base est la plupart du temps un peu courbe, les mesures sont donc assez mauvaises.

Macles fréquentes. Plan d'assemblage parallèle, axe d'hémitropie perpendiculaire à h^1 (100).

$$a : b : c = 1.1253 : 1 : 1.0626 ; \gamma = 88°38'.$$

Angles	Calculés.	Mesurés.
$p\,h^1$ (001-100).....	»	*91°22'
$p\,a^1$ (001-$\bar{1}$01).....	»	*136°
mm (1$\bar{1}$0-110).....	83°16'	»
$m\,h^1$ (110-100).....	»	*131°38'
$g^3\,g^3$ (1$\bar{2}$0-120).....	47°56'	»
$g^3\,h^1$ (120-100).....	113°58'	»
$g^3\,m$ (120-110).....	162°20'	162°30'
$g^3\,p$ (120-001).....	90°33'	90°30'
$m\,p$ (110-001)....	90°54'	90°56'
$x\,p$ ($\bar{1}$24-001).....	149°41'	150°
$x\,h^1$ ($\bar{1}$24-$\bar{1}$00).....	100°37'	101° environ

Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie. L'un des axes est visible à travers p(001) vers l'arête obtuse ph^1. Biréfringence très forte.

La benzoïlquinine est insoluble dans l'eau ; les cristaux gardent leur forme et leur dureté dans l'eau bouillante. Elle se dissout très abondamment dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, l'éther de pétrole et le sulfure de carbone, ainsi que dans l'éther ; ce dernier liquide la dissout mieux quand il est saturé d'eau que lorsqu'il est sec. Toutes ces solutions abandonnent, à l'évaporation spontanée, la benzoïlquinine en cristaux. Je dois remarquer, à ce sujet, que la solution alcoolique, indiquée antérieurement par moi comme incapable de fournir ainsi la benzoïlquinine cristallisée, m'a donné depuis cette base en cristaux très nets ; il faut seulement l'évaporer sous une cloche, en présence de l'acide sulfurique, pour éviter son altération à l'air qui est assez rapide. Les cristaux

sont toujours anhydres, quel que soit le dissolvant employé, mais ils présentent des apparences assez variées, bien qu'ils existent sous une seule et même forme primitive; obtenus dans le chloroforme, ils sont très volumineux; dans la benzine, il se dépose des prismes longs et minces. Les solutions dans l'éther humide, ou dans un mélange de chloroforme et d'éther, fournissent les cristaux les plus nets.

Le point de fusion de la benzoïlquinine est 139°; la base fond, sans décomposition, en donnant un liquide incolore; chauffée sur une lame de platine, elle répand une odeur aromatique et laisse un résidu charbonneux.

La combustion de la benzoïlquinine m'a fourni des résultats correspondant à la formule

$$C^{20}H^{22}(C^6H^5CO)Az^2O^2.$$

	Trouvé.		Théorie.
Carbone.....	75,36	75,52	75,7
Hydrogène.....	6,77	6,85	6,54
Azote.....	7,32	7,04	6,54

Les dosages d'azote ont été pratiqués d'après la méthode de Dumas, en recueillant le gaz dans l'appareil de Knopp-Wagner.

On ne peut confondre la benzoïlquinine avec le benzoate de quinine, car celui-ci, en effet, contient une molécule d'eau de plus que la benzoïlquinine; il diffère d'ailleurs de celle-ci par la décomposition immédiate que la potasse lui fait éprouver dès la température ordinaire, alors que la benzoïlquinine ne se décompose, en présence du même réactif, que lentement et à la température du bain-marie. Enfin, toute confusion est rendue impossible par ce fait que le benzoate de quinine est soluble dans l'eau, qui ne dissout pas la benzoïlquinine. En outre, on constate aisément la présence du radical benzoïle dans la benzoïlquinine, en chauffant celle-ci avec la potasse alcoolique. Cette réaction prouve que la benzoïlquinine est un éther benzoïque de la quinine, car celle-ci est régénérée

avec toutes ses propriétés caractéristiques, tandis qu'il se forme du benzoate de potasse.

L'insolubilité de la benzoïlquinine dans l'eau fournit aussi la preuve de sa pureté ; si elle contenait de la quinine pure, celle-ci se dissoudrait dans l'eau bouillante ; la solution aqueuse serait alcaline ou, en tout cas, amère. La benzoïlquinine pure, au contraire, est tout à fait inattaquable par l'eau et on peut se servir de ce fait pour la purifier. Un mélange de résidus de divers essais, resté pendant des mois en solution acide, subit quelquefois une décomposition partielle ; il suffit, pour en obtenir la benzoïlquinine pure, de le précipiter par l'ammoniaque ; le précipité est d'abord lavé à l'eau froide, puis à l'eau bouillante qui enlève facilement la quinine restée à l'état d'hydrate dans le précipité.

La benzoïlquinine donne, comme la quinine elle-même, la coloration verte par l'eau de chlore et l'ammoniaque ; les solutions aqueuses et diluées de ses sels sont fluorescentes.

L'introduction du radical benzoïle dans la quinine rend la nouvelle base plus faible que la quinine elle-même, bien qu'elle reste diacide comme celle-ci ; non seulement elle n'agit pas sur la phtaléïne de phénol, mais, de plus, elle ne ramène pas au bleu le tournesol rougi par un acide ; tous ses sels, même les sels basiques, ont une réaction acide au tournesol.

La benzoïlquinine agit sur la lumière polarisée, et on peut constater que l'éthérification de la quinine renverse le pouvoir rotatoire de la gauche vers la droite.

Pour les déterminations du pouvoir rotatoire, je me suis servi de différentes solutions :

A. Une solution de $0^{gr},2$ de benzoïlquinine dans 20^{cc} d'alcool absolu.

B. Une solution de $0^{gr},2$ de benzoïlquinine dans 20^{cc} d'eau contenant $2^{éq}$ HCl.

C. Une solution de $0^{gr},2$ de benzoïlquinine dans 20^{cc} d'eau contenant 4^{eq} HCl.

D. Une solution de $0^{gr},1$ de benzoïlquinine dans 20^{cc} d'alcool absolu.

A la température de 17°, j'ai obtenu les résultats moyens suivants :

A. $\alpha_D = +121°,6$
B. $\alpha_D = +100°,8$
C. $\alpha_D = +100°,2$
D. $\alpha_D = +120°,8$

Le rapprochement des chiffres fournis par les liqueurs A et D avec ceux fournis par la quinine dans les mêmes circonstances, montre que le pouvoir rotatoire a changé de sens par le fait de l'éthérification benzoïque ; le changement effectué correspond à une rotation de près de 300°.

La comparaison des valeurs fournies par les solutions A, B et C établit que la combinaison avec l'acide chlorhydrique diminue très notablement le pouvoir rotatoire de la benzoïlquinine et que cet effet atteint son maximum par addition de 2HCl à une molécule de base diacide.

Enfin, entre les valeurs données par les liqueurs A et D, la comparaison établit que la dilution diminue faiblement le pouvoir rotatoire de la benzoïlquinine en solution alcoolique.

Il est intéressant de rappeler que M. Léger (1) a observé des faits semblables pour la benzoïlcinchonine. Ce rapprochement tend à indiquer qu'il s'agit là d'un fait d'une certaine généralité dans le groupe des alcaloïdes du quinquina.

II. — Sels de benzoïlquinine.

La benzoïlquinine forme deux séries de sels :

1° Des sels basiques, formés d'une molécule de base diacide, unie à une molécule d'acide monobasique, ou de

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* 10 juillet 1893.

deux molécules de base diacide unies à une molécule d'acide dibasique ;

2° Des sels neutres avec une proportion double d'acide.

Les sels basiques sont stables et cristallisent bien ; étant fort peu solubles dans l'eau, ils ont été obtenus par cristallisation en solution dans l'alcool dilué (à $\frac{20}{100}$ environ) ; dans leur préparation, il est important d'éviter tout excès d'acide. Les sels d'acides organiques, en général hydratés, s'effleurissent d'ordinaire rapidement.

Les sels neutres sont moins stables et se forment beaucoup plus difficilement ; ils se décomposent partiellement par l'eau et ne se préparent qu'en solutions alcooliques.

Je décrirai successivement les divers sels que j'ai obtenus.

Chlorhydrate basique.

$C^{20}H^{23}(C^6H^5CO)Az^2O^2.HCl+\frac{1}{2}H^2O$.

Les premiers cristaux de ce sel ont été préparés en ajoutant 5o^{cc} d'acide chlorhydrique titré, environ décinormal, à la quantité théorique de benzoïlquinine dissoute dans l'alcool, puis en étendant d'eau jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler ; clarifiée par quelques gouttes d'alcool et abandonnée à l'évaporation spontanée, cette solution donne le sel en aiguilles prismatiques, réunies en faisceaux.

En opérant sur des quantités plus petites, je n'ai pu obtenir le sel cristallisé, et la solution laissait un résidu amorphe et coloré.

La solubilité de ce sel dans l'eau m'a fait essayer de le produire par la méthode suivante, qui s'est montrée plus commode et plus sûre. On laisse agir, pendant quelques jours et à la température ordinaire, l'acide chlorhydrique très étendu sur un excès de benzoïlquinine, en agitant fréquemment, puis on chauffe au bain-marie et on filtre ; pour 5^{gr} de benzoïlquinine pulvérisée, il a été employé 10^{cc} d'acide chlorhydrique normal dans 2^{lit} d'eau ; la

solution filtrée rougit encore le tournesol, malgré qu'elle ne contienne pas d'acide libre. On la concentre, d'abord au bain-marie, puis à 50°; elle abandonne ensuite par refroidissement des petits prismes incolores et isolés; quand on laisse la liqueur s'évaporer spontanément à l'air libre, les cristaux se nourrissent et deviennent assez volumineux pour être déterminés.

Les cristaux de ce sel contiennent dans tous les cas une demi-molécule d'eau de cristallisation; ils m'ont donné à l'analyse les résultats suivants :

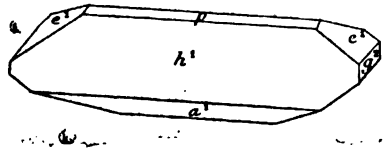
	Trouvé.		Théorie.
Chlore.....	7,46	7,39	7,5
Eau.....	1,9	2,01	1,9

Les cristaux ne s'effleurissent pas à l'air; ils perdent leur eau de cristallisation dans le vide à la température ordinaire ainsi que dans l'étuve à 100°. Le sel anhydre se ramollit vers 175°, mais ne fond qu'à 226°. Le sel cristallisé se dissout dans l'eau froide dans la proportion de $0^{gr},8$ pour 100^{gr} d'eau; il se dissout facilement dans l'alcool.

M. Wyrouboff a fait l'étude cristallographique de ces cristaux; voici les mesures et le dessin qu'il a bien voulu me remettre :

Chlorhydrate basique de benzoïlquinine.

Fig. 2.



Clinorhombique.

Les cristaux sont toujours allongés suivant l'axe b; ils ne sont terminés qu'à un bout.

Faces observées : $p(001)$, $h^1(100)$, $g^1(010)$, $a^1(\bar{1}01)$, $e'(011)$.

$a : b : c = 1,1963 : 1 : 0,7372$; $\gamma = 74°34'$.

Angles.	Mesurés.	Calculés.
$p\,h^1(001-100)$.....	»	*105°36′
$a^1h^1(\bar{1}01-100)$.....	»	*109°50′
$a^1p\ (\bar{1}01-001)$.....	144°36′	»
$e^1h^1(011-100)$.....	»	*102°40′
$e^1p\ (011-001)$.....	144°38′	»
$e^1g^1(011-010)$.....	125°22′	125° 8′
$a^1e^1(10\bar{1}-01\bar{1})$.....	131°38′	131°38′

Le plan des axes optiques est parallèle à $g^1(010)$. La bissectrice aiguë négative bissèque à peu de chose près l'angle h^1a^1.

Bromhydrate basique

$C^{20}H^{22}(C^6H^5CO)Az^2O^2.HBr + \frac{1}{2}H^2O.$

La manière de préparer ce sel est la même que celle employée pour le chlorhydrate. Par l'action de l'acide bromhydrique sur un excès de base, en présence de beaucoup d'eau, on produit une solution d'où, après filtration et évaporation à 50°, le bromhydrate basique cristallise par refroidissement; il se dépose en petits prismes incolores, très nets et bien isolés. L'analyse de ce sel montre qu'il correspond dans sa composition au chlorhydrate basique; voici les chiffres que j'ai obtenus :

	Trouvé.		Théorie.
Brome.....	15,26	15,31	15,44
Eau.....	1,82	1,86	1,74

Les dosages d'eau ont été faits en desséchant les cristaux soit à l'étuve à 100°, soit dans le vide en présence de l'acide sulfurique. La solubilité de ce sel dans l'eau est semblable à celle du chlorhydrate basique : $0^{gr},8$ de sel se dissout dans 100^{gr} d'eau à la température ordinaire.

L'étude cristallographique du bromhydrate basique, que M. Wyrouboff a bien voulu faire, montre l'isomorphisme de ce sel avec le chlorhydrate basique; voici la note qui m'a été remise sur ces cristaux :

Bromhydrate basique de benzoïlquinine.

Clinorhombique.
Isomorphe avec le chlorhydrate basique.

Faces observées : $h^1(100)$, $a^1(\bar{1}01)$, $g^1(010)$, $e^1(011)$.
$a : b : c = 1,1738 : 1 : 0,7381$; $\gamma = 76°13'$.

Angles.	Calculés.	Mesurés.
$g^1e^1(010\text{-}011)$.....	»	*125°38′
$e^1h^1(011\text{-}100)$.....	»	*101°10′
$e^1a^1(011\text{-}10\bar{1})$.....	»	*131°18′
$h^1a^1(100\text{-}10\bar{1})$.....	111°55′	111°50′

Mêmes propriétés optiques que dans le chlorhydrate.

Salicylate basique

$C^{20}H^{22}(C^6H^5CO)Az^2O^2.C^6H^4OH.COOH.$

J'ai obtenu ce sel en mélangeant une solution alcoolique contenant $4^{gr},28$ de benzoïlquinine (poids moléculaire $= 428$), avec $1^{gr},38$ d'acide salicylique dissous dans l'alcool. Après quelques minutes, le liquide se remplit d'une poudre cristalline; celle-ci étant reprise, au bain-marie, par l'alcool à 60 pour 100, le salicylate basique cristallise par refroidissement lent, en lamelles transparentes, anhydres, insolubles dans l'eau. Ces cristaux ne perdent point de leur poids dans l'étuve à 100°. Les dosages d'acide, qui ont été effectués volumétriquement, comme tous les autres dosages d'acides organiques, avec de l'eau de baryte titrée, m'ont donné les résultats ci-dessous :

	Trouvé.		Théorie.
Acide salicylique $C^6H^4OH.COOH$.	24,42	24,5	24,38

En doublant la quantité d'acide, j'ai essayé de préparer un sel neutre, mais c'est toujours le même salicylate basique qui s'est séparé.

Tartrate basique

$C^{20}H^{22}(C^6H^5CO)Az^2O^2.\frac{1}{2}C^4H^6O^6 + 9H^2O.$

On prépare ce tartrate à la température du bain-marie, en ajoutant une demi-molécule d'acide tartrique à une molécule de benzoïlquinine dissoute dans l'alcool. Par refroidissement, le sel cristallise en aiguilles brillantes, contenant 9 molécules d'eau de cristallisation pour une molécule de benzoïlquinine. Si l'on reprend ces cristaux par l'alcool à 30 pour 100, on obtient une solution qui, après évaporation à 50°, abandonne le sel en prismes incolores; ces prismes contiennent aussi 9 molécules d'eau. On peut les obtenir encore d'une solution aqueuse, par refroidissement lent; la solution aqueuse est produite en versant la solution alcoolique dans un grand volume d'eau, préalablement chauffée au bain-marie, et en évaporant l'alcool; 1600 parties de la solution aqueuse, saturée à froid, contiennent environ une partie du sel cristallisé. Les cristaux s'effleurissent très vite à l'air et jaunissent légèrement dans l'étuve à 100°. En 48 heures, ils perdent toute leur eau de cristallisation dans le vide, en présence de l'acide sulfurique.

Voici les résultats que ces cristaux m'ont fournis à l'analyse :

	Trouvé.		Théorie.
Acide tartrique $C^4H^6O^6$.....	11,36	11,39	11,28
Eau.....	23,88	24,26	24,36

Succinate basique

$C^{20}H^{22}(C^6H^5CO)Az^2O^2.\frac{1}{2}C^4H^6O^4 + 8H^2O.$

La préparation du succinate basique est la même que celle du tartrate basique, mais, comme il est beaucoup plus soluble dans l'alcool que celui-ci, il ne cristallise pas par refroidissement. Par évaporation de la liqueur dans

le vide, on obtient des prismes incolores, à faces courbes, contenant 8 molécules d'eau. La solution se colore toujours légèrement, quand on l'évapore à chaud; on peut, il est vrai, obtenir de beaux cristaux par évaporation à l'air libre, mais il faut plusieurs semaines.

Comme le tartrate basique, ce sel se colore en jaune à l'étuve; les cristaux s'effleurissent très rapidement à l'air et ils sont très peu solubles dans l'eau. Les chiffres suivants sont les résultats de l'analyse du sel cristallisé :

	Trouvé.		Théorie.
Acide succinique $C^4H^6O^4$.....	9,41	9,45	9,35
Eau.....	22,53	22,62	22,82

Chlorhydrate neutre

$$C^{20}H^{23}(C^6H^5CO)Az^2O^2.2HCl + C^2H^5OH.$$

Quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans une solution de benzoïlquinine dans l'éther sec, il se précipite une poudre blanche et amorphe, qui est une combinaison d'une molécule de la base avec 2 HCl. Ce précipité se transforme, par dissolution dans l'alcool absolu et évaporation de la liqueur dans le vide, en petits prismes carrés, contenant une molécule d'alcool de cristallisation.

En étudiant les propriétés de ce sel, je me suis aperçu qu'il ne perd de l'acide chlorhydrique qu'au-dessus de 120°. J'ai alors réussi à le préparer comme il suit : $4^{gr},28$ de benzoïlquinine sont dissous dans 20^{cc} d'acide chlorhydrique normal, et la solution est évaporée, au bain marie, jusqu'à un faible volume; il faut mesurer l'acide pour en éviter un grand excès, susceptible de provoquer une décomposition de la benzoïlquinine; à la fin, une addition de quelques gouttes d'acide, empêche toute formation de sel basique. Après concentration au bain-marie, la liqueur est évaporée dans le vide jusqu'à siccité; le résidu est pulvérisé

et mis à l'étuve à 100°, pour chasser les dernières traces d'acide chlorhydrique libre; le produit est alors du chlorhydrate neutre, anhydre, qui, repris par l'alcool absolu, donne des prismes à une molécule d'alcool de cristallisation.

Les résultats que m'a donnés l'analyse sont les suivants :

	Trouvé.		Théorie.
Chlore.....	12,92	12,96	12,98
Alcool.....	8,35	8,51	8,41

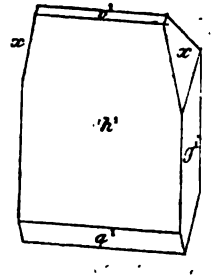
Les cristaux s'effleurissent vite à l'air, en perdant leur alcool de cristallisation; ils se dissolvent en toutes proportions dans l'eau et l'alcool ordinaire.

Un point de fusion ne saurait être indiqué, car le sel se dédouble en chlorhydrate basique et HCl quand on le chauffe au-dessus de 120°.

M. Wyrouboff a fait l'étude cristallographique de ces cristaux, et il a bien voulu me remettre la note suivante.

Chlorhydrate neutre de benzoïlquinine.

Fig. 3.



Clinorhombique. Faces observées : $h^1(100)$, $g^1(010)$, $o^1(101)$, $a^1(\bar{1}01)$, $x(131)$.

$$a : b : c = 0{,}8827 : 1 : 1{,}4002; \quad \gamma = 82°8'.$$

Angles.	Calculés.	Mesurés.
$h^1 o^1$ (100 — 101).....	123°54′	»
$h^1 a^1$ (100 — 10$\bar{1}$).....	»	*111°35′
$x x$ (1$\bar{3}$1 — 131).....	»	*81°26′
$x h^1$ (131 — 100).....	»	*111°20′
$x a^1$ (131 — $\bar{1}$01).....	111°11′	111°10′

Les faces sont peu planes et les mesures médiocres. La face o^1 n'est point mesurable et a été déterminée par sa position dans la zone $x g^1$.

Clivage facile suivant $a^1(\bar{1}01)$.

Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie. L'un des axes est exactement perpendiculaire à h^1, l'autre exactement perpendiculaire à a^1. La bissectrice aiguë positive bissèque donc exactement l'angle dièdre $a^1 h^1$, et les axes vrais sont donc très approximativement $2V = 68°$. Dispersion extrêmement considérable avec $\rho < v$. Biréfringence très forte.

Tartrate neutre

$$C^{20}H^{22}(C^6H^5CO)Az^2O^2 . C^4H^6O^6 + 3H^2O.$$

Si on laisse s'évaporer lentement, à l'air libre, une solution de molécules égales de benzoïlquinine et d'acide tartrique dans l'alcool à 90 pour 100, il se forme des cristaux prismatiques du tartrate neutre.

Ces cristaux contiennent trois molécules d'eau de cristallisation, ils sont très durs et ne s'effleurissent pas à l'air; ils se dissolvent facilement dans l'alcool à 80°-90°; dans l'eau chaude, ils se dédoublent en acide tartrique et tartrate basique, qui se précipite.

Le dosage de l'eau dans ces cristaux et leur dessiccation doivent être opérés à la température ordinaire dans le vide : dans l'étuve à 100°, l'eau de cristallisation provoque une décomposition partielle de la benzoïlquinine; il se forme un peu d'acide benzoïque, qui fausse plus tard le dosage d'acide tartrique.

L'analyse ainsi pratiquée m'a donné les chiffres suivants :

	Trouvé.		Théorie.
Acide tartrique $C^4H^6O^6$.....	23,92	24,01	23,74
Eau.....	8,62	8,84	8,54

Un essai effectué sur le même produit m'ayant donné, après dessiccation à 100°, 28,57 pour 100 d'acide, j'ai essayé de faire cristalliser le sel après évaporation au bain-marie; j'ai observé la même destruction de la base benzoïlée.

III. — Dérivés alkylés.

La benzoïlquinine se combine aussi avec les éthers des haloïdes; elle s'unit surtout facilement aux éthers iodhydriques, en donnant des combinaisons bien cristallisées.

Monoiodométhylate

$C^{20}H^{23}(C^6H^5CO)Az^2O^2.CH^3I$.

La benzoïlquinine se combine, dès la température ordinaire, à une molécule d'éther méthyliodhydrique, 4gr,28 de benzoïlquinine (un centième de molécule) étant dissous dans 10cc d'alcool absolu; on ajoute 1gr,50 de CH^3I et l'on bouche le matras; après deux ou trois heures, le tout se prend en masse, le monoiodométhylate cristallisant en petites aiguilles jaunâtres. Après avoir séparé les cristaux de l'eau mère, on les redissout à 50° dans l'alcool absolu; la solution ainsi obtenue abandonne, par séjour sous une cloche dont l'atmosphère est desséchée à l'acide sulfurique, des prismes incolores et anhydres. Les cristaux se dissolvent facilement dans l'eau, mais la solution aqueuse, soumise à l'évaporation dans le vide, donne le produit en petites lamelles ovales, brillantes, groupées en rosettes. Dans les deux cas, les cristaux sont anhydres; les dosages d'iode correspondent à la formule ci-dessus :

	Trouvé.		Théorie.
Iode.....	22,18	22,23	22,28

Évaporées à l'air libre, les solutions s'altèrent et ne laissent qu'un résidu jaune et résineux; les cristaux eux-mêmes jaunissent assez vite à l'air, surtout les lamelles. Dans la préparation, on doit éviter un grand excès de CH^3I qui donne naissance à un peu de diiodométhylate, lequel cristallise en même temps que le monoiodométhylate.

La solution aqueuse ne précipite pas par un alcali; elle donne, au contraire, un précipité rouge par addition d'un acide. Il faut, pour précipiter l'iode complètement par l'azotate d'argent, ajouter un grand excès d'acide nitrique.

Monoidoéthylate

$C^{20}H^{22}(C^6H^5CO)Az^2O^2.C^2H^5I$.

Cette combinaison se prépare comme la précédente et correspond, dans toutes ses propriétés, à celle-ci; seulement, l'iodoéthylate ne se combine pas aussi facilement à une autre molécule de C^2H^5I; un excès d'iodure d'éthyle n'empêche pas la cristallisation du monoiodoéthylate pur. Les cristaux sont anhydres et m'ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.		Théorie.
Iode	21,58	21,67	21,74

Diiodométhylate

$C^{20}H^{22}(C^6H^5CO)Az^2O^2.2CH^3I$.

Quand on chauffe au bain-marie, dans un appareil à reflux, pendant trois ou quatre heures, la benzoïlquinine, dissoute dans l'alcool méthylique absolu, avec un excès d'éther méthyliodhydrique, il se produit un diiodométhylate. La solution rouge donne, après refroidissement complet, des masses cristallines rouges aussi. Par recristallisation dans l'alcool méthylique absolu, on obtient le diiodométhylate en cristaux prismatiques, nets, rouges jaunâtres, contenant une molécule d'alcool méthylique de

cristallisation. Dans l'alcool éthylique, le même diiodométhylate cristallise avec une molécule d'alcool éthylique de cristallisation.

Les cristaux se décomposent à l'étuve à 100° et perdent, non seulement leur alcool, mais aussi de l'iode; ils se laissent cependant dessécher très facilement et sans décomposition, dans le vide, à froid.

Le diiodométhylate sec est rouge sombre, mais il jaunit immédiatement à l'air en absorbant de l'humidité; il est très soluble dans l'eau, et la solution aqueuse, abandonnée à l'évaporation spontanée, donne des cristaux contenant 5 molécules d'eau de cristallisation. Voici les chiffres donnés par les différentes analyses du diiodométhylate obtenu cristallisé de sa solution dans l'alcool méthylique:

	Trouvé.		Théorie.
Iode.....	33,83	33,9	34,14.
Alcool méthylique CH^3OH...	4,28	4,35	4,3

Les cristaux obtenus d'une solution aqueuse ont fourni les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $5H^2O$.
Eau pour 100	10,6	11,22

Ce Travail a été fait au Laboratoire de Chimie organique de l'École supérieure de Pharmacie de Paris. Je suis heureux d'exprimer à M. le Professeur Jungfleisch ma profonde gratitude en le remerciant de sa bienveillance et de sa gracieuse hospitalité.

RECHERCHES SUR LES ACIDES CÉROTIQUE ET MÉLISSIQUE;

PAR M. T. MARIE.

INTRODUCTION.

Les connaissances que nous possédons sur les termes les plus élevés de la série des acides gras sont des plus restreintes.

Elles se bornent à une description souvent incomplète, quelquefois même contradictoire, des acides libres, des sels importants et de quelques éthers. Leur constitution est inconnue et l'étude de leurs dérivés n'est pas même ébauchée.

Ces acides sont cependant très importants; ils sont très répandus dans la nature et deux d'entre eux, les acides cérotique et mélissique, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison avec les alcools monoatomiques, forment une des parties constituantes des différentes cires.

Mais ces corps ne sont pas seulement intéressants à ce point de vue.

La série des acides gras est une des plus longues et des plus régulières de la Chimie organique. Elle est, en effet, composée d'au moins trente termes, la plupart connus, le plus simple, l'acide formique, ne contenant qu'un atome de carbone dans sa molécule, tandis que l'acide mélissique, qui se trouve à l'autre extrémité de la série, paraît en contenir trente. Elle se prête donc très bien aux généralisations. Malheureusement, si nous connaissons parfaitement les termes inférieurs, leur constitution, leurs

isomères et leurs dérivés; si l'étude des termes moyens, les acides des graisses, est très avancée et progresse très rapidement, celle des termes les plus élevés reste stationnaire. Il est facile d'en indiquer les raisons.

Les matières naturelles d'où l'on extrait ces substances sont très complexes et leur composition chimique est toujours imparfaitement connue. Elles sont d'ailleurs très souvent falsifiées. D'un autre côté, les méthodes indiquées pour la préparation des acides à poids moléculaire très élevé sont d'une application longue et pénible. Elles ne permettent d'obtenir que de petites quantités de produit, ce qui rend difficile le contrôle de leur pureté souvent douteuse.

Je me suis attaché dans ce Travail à résoudre les principales de ces difficultés. J'avais choisi d'abord, pour cette étude, l'acide cérotique, qui est le plus répandu de tous ces corps : on le trouve en effet à l'état libre, et en assez grande abondance, dans la cire d'abeilles (1). On l'a retiré aussi de la cire de Chine (même auteur), de la cire de Carnauba (2), des cires de pavot (3) et enfin de la graisse de suint de mouton (4).

Mais dans le cours de mes recherches, j'ai reconnu que cet acide cérotique contenait en réalité de 30 à 40 pour 100 de son poids d'acide mélissique. J'ai été ainsi amené à étudier ce deuxième acide et à le comparer aux corps de propriétés un peu variables qu'on a désignés sous ce nom et qu'on obtient en oxydant, par la chaux potassée, les alcools myriciques ou mélissiques retirés de la cire d'abeilles

(1) BRODIE, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. LXVII, p. 180; 1848.
(2) BÉRARD, *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, t. IX, p. 41; 1868.
(3) O. HESSE, *Berichte der deutsch. ch. Gesellsch.*, t. III, p. 637.
(4) A. et P. BUISINE, *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, 3e série, t. XLII, p. 201.

(BRODIE, *loc. cit.*), des cires de Carnauba (1), (2), (3) et de gomme laque (4).

En dehors de leur importance, ces deux acides présentaient un autre avantage, c'est qu'ils répondaient exactement au but poursuivi. En effet, les formules qu'on leur attribue $C^{27}H^{54}O^2$, $C^{30}H^{60}O^2$ ou $C^{31}H^{62}O^2$ montrent que ce sont les acides gras dont le poids moléculaire est le plus grand.

Comme matière première, je me suis servi de la cire d'abeilles.

Celle qui a été utilisée pour mes expériences présentait toutes les garanties de pureté; elle m'a été fournie par mon compatriote et ami M. Charles Choisy, apiculteur à Pernes (Vaucluse), que je suis heureux de remercier ici de son obligeance.

Le premier travail d'ensemble sur la composition chimique de la cire d'abeilles est dû à M. Brodie (5). Les seuls faits observés avant lui, et qui méritent encore d'être signalés, parce qu'ils ont été reconnus exacts, sont les suivants :

L'alcool permet de séparer la cire en deux parties, l'une soluble appelée la *cérine*, l'autre insoluble dans le même véhicule, la *myricine* (6), (7), (8), (9).

Saponifiée par l'oxyde de plomb, la cire ne fournit pas

---

(1) STORY-MASKELYNE, *Journal of Chem. Soc.*, t. VII, p. 87.

(2) PIEVERLING, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXIII, p. 353.

(3) STURCKE, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXXIII, p. 283.

(4) A. GASCARD, *Thèses de l'École supérieure de Pharmacie de Paris*; 1891.

(5) BRODIE, *loc. cit.*

(6) JOHN, *Chemische Schriften*, t. IV, p. 38.

(7) BUCHOLZ et BRANDES, *Archives der Pharmacie*, 2e série, t. XXVII, p. 288.

(8) BOUDET et BOISSENOT, *Journal de Pharm. et de Chim.*, t. XIII, p. 38.

(9) LŒWY, *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. XVI, p. 675; 1843.

de glycérine (1). Cette absence de glycérine la distingue nettement des corps gras ; elle est d'ailleurs confirmée par l'étude des produits de la distillation sèche (2), (3), qui ne contiennent pas traces d'acroléine.

Brodie reconnut que la cérine était formée essentiellement d'un acide gras qu'il appela *acide cérotique* ($C^{27}H^{54}O^2$, fondant à 78°) et dont il prépara le sel d'argent, l'éther éthylique, et un dérivé de substitution chlorée, l'acide chlorocérotique $C^{27}H^{42}Cl^{12}O^2$. Quant à la myricine, c'était l'éther palmitique d'un alcool gras : l'alcool mélissique $C^{30}H^{62}O$. Il remarqua en outre que ces deux principes, bien définis, devaient être accompagnés d'autres acides et d'autres alcools voisins qui restaient dans les eaux mères. Les procédés de préparation dont il s'était servi ne permettaient, en effet, d'obtenir à l'état de pureté que les corps à points de fusion les plus élevés et en même temps les moins solubles.

M. Schalfejew (4) reprit l'étude de l'acide cérotique de Brodie et montra qu'il possédait bien la formule et les propriétés indiquées par cet auteur, mais qu'il était constitué par un mélange. Par des précipitations fractionnées à l'acétate de plomb et par des cristallisations fractionnées dans l'éther ordinaire, il put en retirer une petite quantité d'acide fondant à 91° et se rapprochant de la formule $C^{34}H^{68}O^2$.

M. Zatzek (5) arriva à des résultats contraires à ceux de Schalfejew, en soumettant le savon potassique de l'acide de Brodie à des précipitations fractionnées par l'acétate de plomb.

---

(1) Lœwy, *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. XVI, p. 675; 1843.

(2) Ettling, *Annalen der Chemie*, t. II, p. 251.

(3) Gerhardt, *Annales de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XV, p. 238.

(4) Schalfejew, *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XXVI, p. 450, et t. XXVII, p. 372.

(5) Zatzek, *Monatshefte für Chemie*, p. 677; 1882.

Il n'obtint pas dans les premiers fractionnements d'acide $C^{34}H^{68}O^2$, mais un acide fondant à 78°,5 et ayant toutes les propriétés de l'acide cérotique $C^{27}H^{54}O^2$.

M. Fr. Nafzger, dans un Mémoire très étendu (¹), sur les principes acides de la cire d'abeilles, a repris l'étude de cette question controversée. Il complète la purification de l'acide cérotique, en le transformant en éther méthylique, qui, par saponification, régénère encore un acide fondant à 78°.

Avec cet acide, il prépara successivement les sels de sodium, de cuivre, de plomb, de potassium, de magnésium et d'argent. Chacun de ces sels fut décrit, analysé et décomposé par un acide minéral approprié. L'acide isolé servait à préparer le sel suivant.

Malgré ces transformations successives, l'acide retiré du sel d'argent, préparé en dernier lieu, fondait encore à 78°.

Mais comme les résultats de certains dosages, surtout ceux du sel de plomb, n'étaient pas très concordants et paraissaient indiquer que le produit n'était pas unique, Nafzger prépara de nouveau l'acide cérotique en épuisant le sel de soude par l'éther de pétrole et il le soumit à des précipitations fractionnées par l'acétate de magnésie. Le corps qui servit à cette nouvelle série d'expériences fondait à 77°,5 et l'auteur n'indique pas qu'il eût été purifié par transformation en éther méthylique.

Ces précipitations, très nombreuses et conduites méthodiquement, lui permirent de retirer de l'acide cérotique brut une petite quantité d'un acide fondant invariablement à 89°-90°. D'après les analyses de l'acide libre et du sel de plomb, ce corps n'a pas la formule $C^{34}H^{68}O^2$ qu'avait indiquée Schalfejew, mais celle de l'acide mélissique $C^{30}H^{60}O^2$ ou $C^{31}H^{62}O^2$.

(¹) Fr. Nafzger, *Liebig's Ann. der Chemie*, t. CCXXIV, p. 225 à 258; 1884.

La plus grande partie de la matière première est formée par l'acide cérotique fondant à 78°. Les analyses de cette substance ainsi purifiée et du sel de plomb correspondant ne lui permirent pas de conclure définitivement soit pour la formule $C^{27}H^{54}O^2$, soit pour $C^{26}H^{52}O^2$. Cet auteur signale encore la possibilité de l'existence d'un acide fondant à 75°-76°, qu'il a obtenu en faible quantité.

Quant à la myricine, elle contient uniquement, d'après Nafzger, de l'acide palmitique combiné.

Les recherches de M. Schwalb (1) ont porté uniquement sur les matières neutres. Celles-ci sont formées d'alcools monoatomiques et de carbures. Les alcools sont l'alcool mélissique, auquel il attribue la formule $C^{31}H^{64}O$ au lieu de $C^{30}H^{62}O$ admise par Brodie, l'alcool cérylique $C^{27}H^{56}O$ ou $C^{26}H^{54}O$ fondant à 78°, 5 et un troisième alcool fondant à 75°, 5.

Les carbures d'hydrogène qu'il a isolés appartiennent à la série saturée et sont au nombre de deux. L'un fond à 60° et est identique avec l'heptacosane normal de M. Krafft (2) $C^{27}H^{56}$; l'autre fond à 66°, 5-67° et est identique avec l'hentriacontane normal $C^{31}H^{64}$ du même auteur.

Schwalb, en oxydant l'alcool mélissique par la chaux potassée, obtint un acide $C^{31}H^{62}O^2$ fondant à 88°, 5-89° dont le sel de plomb fond à 105°, le sel d'argent à 115-116°, le sel de magnésium à 160° et le sel de cuivre vers 190°. L'éther méthylique de cet acide est en aiguilles soyeuses fusibles à 71°-71°, 5 et l'éther éthylique à 69°, 5-70°.

Je signalerai enfin les remarquables travaux analytiques de MM. A. et P. Buisine (3), sur la composition chimique de la cire d'abeilles. Ces travaux, qui permettent mainte-

(1) Schwalb, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXXXV, p. 106.
(2) Krafft, *Berichte der deutsch. ch. Gesellsch.* p. 1713; 1882.
(3) A. et P. Buisine, *Travaux et Mémoire des Facultés de Lille*; 1891.

nant de reconnaître les falsifications, sont d'ordre trop spécial pour qu'il soit utile de les résumer ici. Je relèverai simplement la proportion des acides libres qui oscille pour les cires françaises entre 13,5 et 15,5 pour 100 (calculée en acide cérotique).

En résumé, on a retiré jusqu'ici de la cire d'abeilles les principes suivants :

Acides :

Acide cérotique $C^{27}H^{54}O^2$ à l'état de liberté;

Acide mélissique $C^{30}H^{60}O^2$ ou $C^{31}H^{62}O^2$ à l'état de liberté;

Acide palmitique $C^{16}H^{32}O^2$ combiné à l'alcool mélissique;

Acides de la série oléique, en partie à l'état de liberté, en partie combinés aux alcools.

Produits neutres :

Alcool mélissique $C^{30}H^{62}O$ ou $C^{31}H^{64}O$;

Alcool cérylique $C^{27}H^{56}O$ ou $C^{26}H^{54}O$;

Heptacosane normal $C^{27}H^{56}$;

Hentriacontane normal $C^{31}H^{64}$.

Dans cette introduction, j'ai résumé rapidement nos connaissances sur les acides de la cire d'abeilles, mais j'ai dû aussi, chemin faisant, indiquer les travaux concernant les autres principes, qui me seront utiles dans l'exposé de mes recherches.

Ce travail a été divisé en trois Parties :

1° Préparation et purification des acides cérotique et mélissique;

2° Produits d'oxydation. Propriétés des acides cérotique et mélissique. Dérivés de la fonction acide;

3° Dérivés de substitution.

Ces recherches ont été commencées à l'École supérieure de Pharmacie de Paris, dans le laboratoire de Chimie or-

ganique dirigé par M. le professeur Jungfleisch. Elles ont été continuées à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse. Je prie mon maître, qui n'a cessé de m'aider de ses conseils et de m'encourager par sa bienveillance, d'agréer l'expression de ma profonde reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

ÉTUDE DES PROCÉDÉS DE PRÉPARATION DE L'ACIDE CÉROTIQUE DONNÉS PAR LES AUTEURS.

Pour rendre compréhensibles les observations contenues dans ce Chapitre, je dois faire remarquer tout d'abord que le corps désigné jusqu'ici sous le nom d'*acide cérotique* contient, d'après les expériences qui seront décrites plus loin, de 30 à 40 pour 100 d'acide mélissique et une certaine quantité de matières neutres.

I. — Procédé de Brodie.

« Ce savant prépare le produit qu'il a appelé *acide cérotique*, en épuisant la cire d'abeilles par l'alcool concentré et bouillant, et additionnant la liqueur obtenue d'un excès d'acétate de plomb en solution alcoolique. Le cérotate de plomb précipité, lavé avec soin à l'alcool et à l'éther bouillants, est décomposé par l'acide acétique cristallisable. On purifie enfin l'acide gras mis en liberté par une dernière cristallisation dans l'alcool. »

Lorsqu'on traite la cire d'abeilles par l'alcool bouillant, celui-ci dissout non seulement les acides cérotique et mélissique, qui existent dans cette substance à l'état

libre, mais aussi des carbures d'hydrogène signalés par M. Schwalb (*loc. cit.*), des produits oléiques et colorants, et enfin de la myricine. La myricine isolée est insoluble dans l'alcool, mais elle s'y dissout en assez grande abondance, en présence des autres principes de la cire. Ces phénomènes de dissolution réciproque sont très importants et doivent être toujours présents à l'esprit, quand on extrait les acides des cires. M. A. Gascard (1) a signalé des faits analogues pour les cires de gomme laque et de Madagascar. L'acétate de plomb ajouté à cette solution complexe précipite très incomplètement les acides, surtout l'acide cérotique vrai, bien que le cérotate de plomb soit insoluble dans l'alcool. Il suffit, pour s'en assurer, de traiter le précipité formé par refroidissement des eaux mères par une quantité plus faible d'alcool bouillant. Il reste un résidu plombique qui, lavé et décomposé par l'acide acétique, fournit un acide fondant à 77°,5. Cette précipitation incomplète, aggravée par la nécessité d'opérer en solution étendue, diminue beaucoup le rendement.

D'un autre côté, le précipité, en se formant au milieu d'une solution contenant des matières neutres, entraîne avec lui une grande quantité de ces matières, même quand celles-ci étaient entièrement dissoutes. C'est un point important sur lequel nous reviendrons. Or l'alcool et l'éther enlèvent péniblement aux sels des acides des cires les matières neutres mélangées, surtout la myricine. L'expérience suivante est tout à fait convaincante à cet égard. On a fait bouillir à cinq reprises différentes, pendant une heure, 8^{gr} du sel plombique précédent avec un litre d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther.

Voici quels sont les résultats obtenus :

---

(1) A. GASCARD, *loc. cit.*, p. 22.

Traitement.	Matières dissoutes.	Fusion.
	gr	° °
1er.....	1,50	62 à 65
2e.....	0,50	67 à 68
3e.....	0,20	68 à 70
4e.....	0,15	70
5e.....	Résidu insignifiant.	

Cinq traitements ont donc été nécessaires pour débarrasser une aussi petite quantité de sel des matières neutres entraînées. L'acide isolé fondait à 78°, comme l'indique Brodie. Or, nous verrons plus loin que le mélange des acides cérotique et mélissique bien purifié fond toujours entre 79° et 80°. La purification était donc encore incomplète et le produit obtenu mélangé d'un peu de matières neutres qui abaissaient son point de fusion.

Dans mes premières expériences (étude des produits d'oxydation), je me servais de la méthode Brodie, que j'avais modifiée en me basant sur l'observation suivante : Quand on laisse refroidir, à l'abri de toute agitation, une solution alcoolique d'acide cérotique impur, la myricine s'attache fortement aux parois du ballon, tandis que l'alcool et l'acide cérotique forment au-dessus une masse molle, mobile, facile à décanter. Après trois traitements semblables sur le produit cristallisé, la séparation de la myricine est complète. La substance ainsi purifiée fond au-dessus de 70°. Transformée en sel de plomb par la méthode de Brodie, elle ne cède à l'éther qu'une faible quantité de matière que deux traitements suffisent à enlever. L'acide fond à 78°, comme précédemment.

De ces quelques observations, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Le procédé de Brodie, remarquable cependant pour l'époque où il a été inventé, ne permet pas d'obtenir un mélange des acides libres de la cire absolument exempt de matières neutres ;

2° Il est long, pénible, et ne fournit qu'un faible rendement.

Il ne saurait être question, dans ce procédé, de séparation entre les acides, puisque Brodie croyait que ce mélange était un corps unique.

II. — Procédé de Nafzger.

« La cire d'abeilles est épuisée par l'alcool bouillant, et le précipité qui se forme par refroidissement des liqueurs est traité par une solution alcoolique de soude qui saponifie la myricine entraînée. On épuise ensuite le savon desséché par l'éther de pétrole bouillant. Après de nombreux traitements, l'acide cérotique brut remis en liberté fond à 76°. Purifié par des cristallisations dans l'éther de pétrole et l'alcool absolu, son point de fusion s'élève jusqu'à 77°,5. Enfin, par des précipitations fractionnées à l'acétate de cuivre, il obtient, dans les premières fractions, un acide fondant à 78°. »

Ce procédé de préparation est absolument défectueux, sauf cependant le traitement primitif par la soude alcoolique, l'alcool myricique résultant de la saponification étant plus facile à enlever par les dissolvants que la myricine elle-même; mais la dessiccation complète du sel de soude est très pénible, presque impossible, car la matière contenant de la soude en excès absorbe l'humidité de l'air avec la plus grande facilité. En outre, l'éther de pétrole est un dissolvant peu avantageux pour les épuisements méthodiques, surtout quand la substance n'est pas absolument sèche. En raison de ces mauvaises conditions opératoires, l'acide isolé était nécessairement mélangé de beaucoup de matières neutres; son point de fusion, trop bas de 3° au moins, l'indique nettement.

La présence de ces matières neutres explique encore les mauvais résultats des précipitations fractionnées à l'acé-

tate de cuivre. Bien que la méthode classique de M. Heintz (1) ne donne pas d'aussi bons résultats pour les acides cérotique et mélissique que pour les acides des graisses, on peut cependant obtenir dans les premières fractions des acides fondant au-dessus de 85°. Il est vrai que, dans la deuxième partie de son Mémoire, Nafzger modifie son procédé et enlève l'excès d'alcali contenu dans le sel de soude à épuiser par l'éther de pétrole, en déplaçant le savon par le sel marin. Cette modification n'est nullement avantageuse. Les déplacements par l'eau salée se font mal, car le savon absorbe à froid une énorme quantité d'eau; à chaud l'opération n'est guère plus commode. La dessiccation est toujours très pénible et les épuisements imparfaits.

Pour compléter la purification de son acide fondant à 78°, retiré du sel de cuivre, Nafzger le transforme en éther méthylique qu'il fait cristalliser dans l'alcool et qu'il distille dans le vide. L'acide régénéré fond encore à 78°. L'auteur espère, grâce à ces deux traitements, être en présence d'un produit unique; mais il n'en est rien. Nous verrons plus loin que les cristallisations de cet éther dans l'alcool ne constituent pas une purification, que l'éther ordinaire permet seul de séparer facilement le mélissate du cérotate de méthyle. Il en est de même pour la distillation. Pour obtenir une séparation, il aurait fallu faire des distillations fractionnées.

J'ai cherché d'abord à supprimer les deux principaux inconvénients du procédé Nafzger; difficulté de dessiccation du savon de soude et présence, dans ce savon, d'alcali en excès. Pour cela, je faisais passer, après saponification complète, un courant d'anhydride carbonique dans la solution alcoolique alcaline, jusqu'à ce que la liqueur redevînt claire. Le carbonate alcalin, résultant de l'action de

(1) HEINTZ, *Journal für praktische Chemie*, t. LXVI, p. 1.

l'anhydride carbonique sur la soude en excès, se déposant rapidement au fond du ballon, il suffisait de décanter la partie surnageante pour obtenir une liqueur parfaitement neutre de sels de sodium. J'ai vérifié à plusieurs reprises que l'anhydride carbonique ne déplaçait pas l'acide de ces sels. L'alcool distillé laissait un résidu qu'on pouvait épuiser directement par l'éther de pétrole ou par un mélange d'éther ordinaire sec et d'éther de pétrole. Malgré cette modification avantageuse, la préparation est encore longue et pénible. Les sels alcalins absorbent une grande quantité d'alcool et la dessiccation entraîne toujours une coloration notable de la matière. L'éther de pétrole est un mauvais dissolvant des corps à poids moléculaire très élevé. Je l'ai abandonné définitivement, après m'être assuré par expérience que, même avec un savon de soude absolument neutre, il ne permettait pas un épuisement complet. Le mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole est difficile à maintenir à la température d'ébullition, dès qu'on opère sur une quantité appréciable de matière. Or ce mélange, excellent dissolvant à cette température, perd beaucoup de ses propriétés dès que celle-ci s'abaisse de quelques degrés.

Afin d'employer, pour ces épuisements, des liquides bouillant à une température plus élevée, tels que l'alcool et la benzine, qui dissolvent les matières neutres beaucoup mieux que les précédents, j'ai transformé les sels alcalins en sels de magnésium et de baryum. Pour cela, on peut verser la solution alcoolique évaporée, neutralisée ou non, dans une solution aqueuse de chlorure de baryum. Mais il est préférable d'ajouter à la solution alcoolique neutre les acétates correspondants, d'abord le sel de magnésium, puis le sel de baryum ; car le sel de magnésium est moins volumineux que le sel de baryum et ce dernier plus insoluble que l'autre.

Cette dernière modification permet bien d'obtenir des

sels et par suite des acides absolument exempts de matières neutres, mais le rendement est toujours faible, car les sels alcalins sont peu solubles dans l'alcool bouillant. Je suis arrivé à un rendement tout à fait satisfaisant, en employant une méthode différente qui sera décrite dans le Chapitre suivant.

En résumé, de mes observations, je puis conclure :

1° Que le procédé de préparation de Nafzger n'est pas plus avantageux que celui de Brodie pour préparer à l'état de pureté le mélange des acides cérotique et mélissique. Ce mélange retient toujours une certaine quantité de matières étrangères appartenant à d'autres séries organiques (carbures d'hydrogène et alcools);

2° La séparation des acides mélangés, par transformation en éther méthylique et distillation dans le vide, est illusoire.

CHAPITRE II.

PRÉPARATION DU MÉLANGE DES ACIDES CÉROTIQUE ET MÉLISSIQUE.

Quand on veut préparer à l'état de pureté les acides cérotique et mélissique, on doit résoudre deux difficultés successives tout à fait indépendantes l'une de l'autre. Il faut d'abord préparer un mélange des deux acides parfaitement exempt de matières étrangères neutres; puis séparer ces deux acides.

Nous allons nous occuper ici de la première partie de cette préparation. Nous avons montré, dans le Chapitre précédent, que ce problème n'avait pas encore reçu de solution satisfaisante.

J'ai déjà fait remarquer (p. 152) que, lorsqu'on épuise la cire d'abeilles par l'alcool bouillant, on dissout non seulement les acides cérotique et mélissique, qui existent à l'état libre, mais aussi des carbures d'hydrogène, des produits oléiques et colorants et enfin de la myricine. Les

produits oléiques et colorants sont faciles à séparer, parce qu'ils sont très solubles dans l'alcool froid; pour les carbures, il suffit d'épuiser les sels par des dissolvants appropriés. La séparation de la myricine, toujours beaucoup plus pénible, s'effectue cependant assez bien en chauffant le produit brut à 250° avec la chaux potassée. Dans ces conditions, la myricine seule est modifiée. Il se produit d'abord une saponification, puis les alcools, primitivement à l'état d'éthers palmitiques, sont oxydés et transformés en acides correspondants

$$R.CH^2OH + KOH = R.COOK + H^4.$$

J'avais eu soin de vérifier par des expériences préliminaires, qui seront décrites dans le Chapitre V, que les alcools de la myricine, oxydés par la chaux potassée, donnaient des acides identiques aux acides libres.

A la suite de nombreux essais, j'ai adopté la marche suivante, qui a été publiée dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1) :

On épuise la cire par l'alcool bouillant et après avoir distillé la plus grande partie du dissolvant, on presse le résidu refroidi et cristallisé, afin de séparer les produits oléiques et colorants. Le gâteau solide est fondu et lavé à plusieurs reprises à l'eau bouillante; puis décoloré au charbon et filtré au papier. On obtient ainsi une masse à peine teintée de jaune, fondant à 70°, que l'on chauffe avec de la potasse et de la chaux potassée, jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène. Après refroidissement, la masse pulvérisée est délayée dans une grande quantité d'eau et portée à l'ébullition. Le liquide fortement alcalin est saturé avec de l'acide chlorhydrique étendu. Grâce à la présence de sels de calcium solubles dans le mélange, les acides organiques sont complètement transformés, par double décomposition, en sels de calcium insolubles. Ces sels recueillis, lavés, desséchés, sont épuisés par l'alcool bouillant et la benzine qui dissolvent les matières neutres. Les acides isolés fondent, après

(1) T. Marie, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXIX, p. 428; 1894.

cristallisation dans l'alcool, qui les débarrasse de la petite quantité d'acide palmitique provenant de la myricine, à 79°-80°.

La méthode que je viens de décrire donne de très bons résultats à tous les points de vue. Elle permet de préparer, en un temps relativement court, une grande quantité du produit absolument pur. Ainsi, avec 5^{kg} de cire, j'ai obtenu de 700 à 800^{gr} du mélange des acides. Mais, comme toutes les préparations des corps à poids moléculaire très élevé, elle est d'une application assez délicate et je crois utile de la compléter par quelques remarques pratiques.

Remarques. — 1. Il est avantageux de traiter à la fois une grande quantité de cire, parce qu'alors le refroidissement de la masse est très lent et la myricine dispersée dans la solution alcoolique, sous forme de gouttelettes très fines, peut se déposer entièrement. L'impureté est ainsi réduite au minimum, c'est-à-dire à la myricine entièrement dissoute dans le liquide. Ces conditions sont parfaitement réalisées avec 5^{kg} de cire et 70^{lit} d'alcool. Le refroidissement complet exige 12 heures. Avec ces proportions, trois traitements suffisent pour épuiser la cire à peu près complètement, mais il faut avoir soin de prolonger l'ébullition pendant un temps d'autant plus long que la cire est plus épuisée. Pour le premier traitement, 3 heures suffisent; quant au dernier, sa durée doit être d'au moins 12 heures.

2. Après expression, lavage à l'eau et dessiccation, on décolore le résidu en le maintenant en fusion au bain-marie pendant plusieurs heures, avec 10 pour 100 de son poids de noir animal. La filtration se fait très bien et très régulièrement au moyen d'un papier épais placé dans un entonnoir chauffé à la vapeur.

3. Pour le traitement à la chaux potassée, j'ai utilisé les indications données par MM. Buisine (1). La matière

(1) A. et P. Buisine, *loc. cit.*, p. 47.

première est chauffée par fractions de 200^{gr} avec 100^{gr} de potasse caustique et 500^{gr} de chaux potassée. Pour cela, on pulvérise finement le mélange, et on l'introduit dans un récipient en fonte analogue à celui qui sert à la préparation en grand de l'oxygène par le chlorate de potasse et luté de la même façon. Comme bain, j'emploie un alliage d'étain et de plomb, fondant à 220°. La manœuvre est des plus simples. Dès que l'alliage placé dans une marmite de Dumas pour densité de vapeur est fondu, on enfonce le récipient et l'on maintient la température à 250°. Quand le dégagement d'hydrogène est terminé, en moyenne après 10 à 12 heures, on laisse le récipient revenir à la surface du bain, et après refroidissement on retire la matière. Celle-ci est grisâtre, poreuse, surtout à la partie inférieure, et facile à pulvériser.

4. La saturation de ce mélange par l'acide chlorhydrique étendu présente un double avantage : d'abord de supprimer toute alcalinité et, par suite, de rendre très facile la dessiccation des sels de calcium. Quelques heures et la température de 100° suffisent. En outre, cette saturation réduit à un poids minimum la masse à épuiser. En employant de l'acide chlorhydrique mélangé de deux parties d'eau et en terminant la saturation à froid, les sels de calcium des acides organiques ne sont nullement attaqués.

5. Pour débarrasser ces sels de calcium des matières neutres (carbures d'hydrogène et alcools qui auraient pu échapper à l'oxydation), on les mélange intimement avec 5 fois leur poids de sable calciné et on les épuise dans un appareil à marche continue par l'alcool et la benzine cristallisable. Il est nécessaire de terminer les traitements par la benzine qui pénètre mieux la masse que l'alcool. On peut aussi employer un mélange à parties égales d'alcool et de benzine dont je me sers de préférence, parce qu'il a sur les dissolvants séparés des avantages

sérieux. Il dissout mieux les carbures que l'alcool et peut absorber une petite quantité d'eau sans se troubler, ce que ne fait pas la benzine, qui paraît ne pas pouvoir servir quand la masse a absorbé un peu d'humidité. Sa composition reste à peu près constante, car les liquides constituants ont des températures d'ébullition voisines. J'ai vérifié à plusieurs reprises que les matières enlevées par ces dissolvants ne contenaient pas de produits acides.

6. La décomposition des sels de calcium par l'acide chlorhydrique au tiers est très facile lorsqu'on a soin, après chaque quart d'heure d'ébullition, de pulvériser la masse. En une heure la décomposition est complète et les acides qui surnagent sont parfaitement transparents. Sans cette précaution, la décomposition est interminable.

7. Les acides, lavés à l'eau bouillante jusqu'à disparition de toute acidité, sont dissous dans l'alcool à 95°, et la solution alcoolique filtrée à chaud dans un entonnoir chauffé à la vapeur.

CHAPITRE III.

SÉPARATION DES ACIDES CÉROTIQUE ET MÉLISSIQUE.

La séparation des acides cérotique et mélissique contenus dans le mélange fondant à 79°-80° (*voir* p. 16°) constitue la partie la plus difficile de la préparation, car ces deux corps ont des propriétés très analogues; en effet, ils appartiennent à la même série, et leurs poids moléculaires sont très élevés et voisins l'un de l'autre.

Les auteurs qui s'étaient occupés de cette question n'avaient fait pour ainsi dire que l'effleurer. Schalfejew (*loc. cit.*) s'était contenté de montrer que l'acide cérotique était un mélange, sans indiquer de moyen pratique pour séparer les corps constituants. Quant au procédé de séparation de Nafzger (*loc. cit.*), j'ai déjà signalé son insuffisance.

La question restait donc entière et j'ai dû étudier méthodiquement les méthodes de séparation qui paraissaient applicables, c'est-à-dire les précipitations, cristallisations et dissolutions fractionnées.

I. — Méthode des précipitations fractionnées.

J'ai fait des essais avec les différents acétates métalliques, mais surtout avec les acétates de plomb, de magnésium et de baryum. Je rapporte ici, comme exemple, une précipitation à l'acétate de plomb :

Matière première fondant à 79°,5. Poids : 10^{gr}. Dissolution dans 2^{lit} d'alcool. Pour chaque précipitation, on additionne le liquide alcoolique bouillant de 0^{gr},30 d'acétate de plomb en solution alcoolique également bouillante. Le précipité est recueilli sur un filtre placé dans un entonnoir chauffé à la vapeur, lavé à l'alcool bouillant et décomposé par l'acide acétique. L'acide, séparé, débarrassé de l'acide acétique en excès, est enfin cristallisé dans l'alcool.

1re	précipitation. — Point de fusion de l'acide isolé..				89°-90°
2^{e}	»	»	»	..	87°
3^{e}	»	»	»	..	85°-86°
4^{e}	»	»	»	..	85°-85°,5
5^{e}	»	»	»	..	84°-84°,5
6^{e}	»	»	»	..	83°,5-84°
7^{e}	»	»	»	..	83°
8^{e}	»	»	»	..	80°-81°
9^{e}	»	»	»	..	79°
10^{e}	»	plus abondante que les autres....			78°
11^{e}	faible précipité après refroidissement de la liqueur.				

Cette expérience a été faite exactement dans les conditions qu'indique Heintz, c'est-à-dire en employant pour chaque précipitation un poids d'acétate de plomb égal à $\frac{1}{30}$ du poids des acides gras. Malgré les précautions prises pour recueillir et laver les précipités, les points de fusion des acides isolés s'abaissent régulièrement de 90° (*acide*

mélissique) à 78° (*acide cérotique*). On ne pourrait donc utiliser que les précipitations extrêmes, et tous les mélanges intermédiaires devraient être soumis à des précipitations du même genre. Cette méthode est longue, pénible, dispendieuse et applicable seulement à une petite quantité de matière (1).

Mêmes résultats avec les sels de baryum.

D'ailleurs, pour se convaincre de l'insuffisance des précipitations fractionnées, il suffit de jeter les yeux sur le mémoire de Nafzger. Malgré six séries de précipitations, cet auteur est parvenu seulement à isoler une petite quantité d'un acide fondant à 89-90°. Il est vrai que l'auteur opérait sur un mélange fondant à 77°,5 et qui n'était pas exempt de matières étrangères. Mais, malgré ces conditions expérimentales un peu défectueuses, les résultats auraient été meilleurs, si la méthode avait été aussi bonne pour les acides des cires que pour les acides des graisses.

II. — Méthode des cristallisations fractionnées.

Les essais ont porté non seulement sur le mélange des acides, mais aussi sur les éthers méthylique et éthylique.

A. — *Acides libres.*

J'ai employé comme dissolvants : l'alcool, la benzine, l'alcool méthylique, l'éther de pétrole et l'éther ordinaire; mais les cristallisations fractionnées ne donnent de bons résultats qu'avec l'éther de pétrole et l'éther ordinaire.

Ce sont les seules expériences que je signalerai ici :

a. Éther de pétrole. — La dissolution du mélange fondant à 79°,5 dans ce dissolvant est facile à chaud. Par refroidissement, la cristallisation est rapide. Les premiers

(1) Le mélange des acides cérotique et mélissique ne contient pas d'acides intermédiaires (*voir* p. 69).

cristaux formés fondent à 83°, la grande partie de la masse à une température peu inférieure et enfin la faible quantité de matière restée dans les eaux mères refroidies à 70°. Il y a donc eu séparation ; malheureusement, ce dissolvant est peu commode à cause de sa volatilité.

b. Éther ordinaire. — Ce liquide dissout, plus facilement encore que l'éther de pétrole, le mélange des deux acides. Les premiers cristaux obtenus par refroidissement fondent à 85°-86°, le résidu de l'évaporation lavé à l'éther à 82°-83° et enfin la partie dissoute à 66°-70°. Ces résultats sont confirmés par l'étude de la solubilité des acides purs. L'acide cérotique se dissout à l'ébullition dans 5 à 6 fois son poids d'éther, tandis que la solubilité de l'acide mélissique est très faible. Ces indications sont difficiles à appliquer à une séparation en grand des acides cérotique et mélissique, car le précipité est volumineux ; on ne peut le séparer que par filtration, ce qui entraîne une évaporation du dissolvant et, par suite, le dépôt d'une nouvelle quantité de matières plus fusible que la première.

Elles m'ont constamment servi à vérifier la pureté des produits obtenus.

B. — *Éthers.*

L'éther méthylique, préparé avec le mélange d'acides cérotique et mélissique, fond à 60° ; l'éther éthylique à 59°-60°. Les cristallisations dans l'alcool ordinaire n'élèvent pas ces points de fusion, si on laisse refroidir complètement la liqueur. Si l'on filtre vers 50° après une cristallisation partielle, et si l'on répète plusieurs fois cette opération, on élève péniblement la température de fusion jusqu'à 64° ou 65°.

L'alcool éthylique ne peut donc pas servir à une séparation et cette méthode, due à Nafzger, doit être définitivement rejetée.

Mêmes résultats pour les acides libres.

L'éther ordinaire dissout très facilement les éthers cérotiques et très difficilement les éthers mélissiques. Quand on fait cristalliser le mélange des éthers mélissiques dans ce dissolvant, les premiers cristaux fondent à 70°-71°. L'élévation du point de fusion est donc considérable dès la première cristallisation, et l'on peut obtenir rapidement une petite quantité d'éther mélissique pur fondant à 74°,5. Mais il m'a été impossible, en partant du mélange, d'obtenir l'éther cérotique exempt d'éthers homologues.

En résumé, aucun des dissolvants que j'ai employés ne permet de séparer complètement les deux acides cérotique et mélissique. Cependant certains mettent facilement en évidence la présence de l'acide mélissique dans le mélange, et à ce point de vue les cristallisations fractionnées sont supérieures aux précipitations fractionnées.

III. — Méthode des dissolutions fractionnées.

Me basant sur les résultats fournis par les cristallisations fractionnées, j'ai utilisé pour les dissolutions fractionnées un seul dissolvant : *l'alcool méthylique*.

a. Éthers méthyliques. — 30^{gr} du mélange d'éthers cérotique et mélissique, fondant à 60°, sont soumis à des épuisements méthodiques à l'ébullition par 150^{cc} d'alcool méthylique. On a obtenu ainsi des résidus fondant de 65° à 71°,5, c'est-à-dire un fractionnement analogue à celui que nous allons décrire pour les acides libres. Pour éviter deux opérations supplémentaires, éthérification et saponification, il est donc préférable de s'adresser aux acides libres.

b. Acides libres. — La méthode de séparation des acides cérotique et mélissique par dissolutions fractionnées, au moyen de l'alcool méthylique pur, est celle qui m'a donné les meilleurs résultats. Elle est incomparable-

ment supérieure à toutes les autres. Je m'y suis arrêté définitivement.

J'avais remarqué, en préparant les éthers méthyliques, que la dissolution complète du produit brut était très difficile, presque impossible. J'obtenais toujours un résidu d'acide mélissique à peu près pur. Frappé de cette faible solubilité de l'acide mélissique dans l'alcool méthylique, j'ai cherché à l'utiliser pour la séparation. Pour cela, j'ai étudié successivement :

L'influence de la durée d'ébullition ;

L'influence de la composition et du poids de la substance traitée ;

L'influence de la proportion du dissolvant ;

L'influence des matières étrangères.

A la suite de nombreux essais, dont la description serait fastidieuse, j'ai établi les règles suivantes, qui résument les conditions dans lesquelles la séparation se fait le mieux :

1° Le mélange des acides cérotique et mélissique doit être entièrement débarrassé de matières étrangères appartenant à d'autres séries organiques (carbures, alcools) ;

2° On doit pulvériser très finement le mélange des acides. La pulvérisation de la matière fondue étant très pénible, il est préférable de faire une cristallisation dans l'alcool ordinaire et d'essorer fortement les cristaux obtenus. Ces cristaux, desséchés à l'air libre, sont ensuite broyés par fraction avec le dissolvant ;

3° Il faut employer des quantités de dissolvant d'autant plus grandes que le produit est plus impur. Commencer par 30 pour 1 de matière et terminer par 10 pour 1 ; car si les acides cérotique et mélissique sont l'un très soluble à l'ébullition dans l'alcool méthylique, l'autre très peu soluble, lorsqu'ils sont à l'état pur, cette différence de solubilité est beaucoup moins tranchée dans le cas d'un mélange ;

4° Chauffer le mélange d'acide et d'alcool dans un ballon plongé dans l'eau, dont on surveille la température au moyen d'un thermomètre ; chauffer doucement en agitant constamment ; s'arrêter dès que la température du bain est de 72°. Il est important en effet de ne pas fondre la masse, car l'attaque serait beaucoup moins régulière. Maintenir cette température jusqu'à ce que l'alcool méthylique commence à bouillir. Filtrer immédiatement sur un entonnoir, maintenu entre 60° et 70° par un courant lent de vapeur d'eau ;

5° Pour que la méthode précédente donne de très bons résultats, il est nécessaire d'opérer sur 200^{gr} au moins du mélange des acides.

En résumé, voici comment il convient d'opérer pour réaliser cette séparation (T. MARIE, *Comptes rendus, loc. cit.*) :

On broie très finement les acides mélangés avec 30 fois le poids d'alcool méthylique. Le ballon contenant le mélange est placé dans l'eau froide et chauffé avec précaution. Dès que l'ébullition commence, on filtre. On obtient ainsi un liquide filtré et un résidu insoluble.

Le liquide filtré contient surtout de l'acide cérotique qui cristallise par refroidissement. Pour le séparer de l'acide mélissique qu'il retient encore, on répète ces traitements en diminuant chaque fois le volume du dissolvant, jusqu'à ce que le résidu soit de l'acide cérotique pur (1). Ordinairement, trois traitements suffisent pour cela. On le vérifie en employant les méthodes qui seront décrites plus loin (p. 170). Le produit dissous fond alors entre 76° et 77°. Une seule cristallisation dans l'alcool éthylique élève ce point de fusion à 77°,5. Il n'est pas inutile de terminer cette purification par une cristallisation dans l'éther ordinaire.

Le résidu fond ordinairement entre 83° et 85° ; il est constitué surtout par de l'acide mélissique : on le purifie en le soumettant à de nouveaux traitements à l'alcool méthylique faits dans les mêmes conditions. Le point de fusion s'élève peu à peu jusqu'à

(1) Dans ces conditions opératoires, l'acide cérotique se dissout dans 10 fois son poids d'alcool méthylique.

89° et 90°. On termine par une cristallisation dans l'alcool éthylique et au besoin par une ou deux cristallisations dans l'éther ordinaire.

Pour rendre la purification plus rapide, il est bon, quand on atteint 85° et 86°, de faire une cristallisation dans l'alcool éthylique qui, dissolvant complétement la matière, renouvelle la surface d'attaque.

Les traitements à l'alcool méthylique se font très vite et n'entraînent presque pas de perte de matière, car la solubilité de l'acide cérotique dans ce dissolvant est presque nulle à froid. Avec 100 parties de mélange, j'obtiens, après une série d'opérations :

40 parties d'acide cérotique;

20 parties d'acide mélissique;

40 parties de produits intermédiaires fondant entre 80° et 85° et formés en majeure partie d'acide mélissique. Ces produits intermédiaires, soumis à de nouveaux traitements, ont toujours pu être dédoublés en acides cérotique et mélissique. Ces expériences conduisent à une double conclusion :

1° Le mélange est formé uniquement des acides cérotique et mélissique;

2° L'acide mélissique y existe dans la proportion d'au moins 30 à 40 pour 100.

CHAPITRE IV.

VÉRIFICATION DE LA PURETÉ DES ACIDES OBTENUS.

Cette vérification, toujours indispensable, prenait ici une importance particulière en raison même de ses difficultés. C'est pour cela que je lui ai consacré un Chapitre spécial. Elle était surtout nécessaire pour l'acide cérotique, dont l'existence comme espèce chimique était encore douteuse. En effet, si les auteurs étaient parvenus à retirer de l'acide cérotique une petite quantité d'acide homo-

logue, ils n'avaient nullement démontré que le résidu ainsi obtenu fût un principe défini.

Les méthodes de vérification ne sont, en réalité, que les plus sensibles des méthodes de séparation étudiées dans le Chapitre précédent. C'est en me basant sur l'ensemble de ces dernières que j'ai pu établir un contrôle rigoureux de la pureté des produits que j'avais obtenus.

Il n'existait aucune étude méthodique de ce genre pour les acides gras supérieurs.

I. — Acide cérotique.

a. Précipitations fractionnées. — $3^{gr},50$ d'acide, dissous dans 350^{cc} d'alcool éthylique, sont partagés en sept fractions par addition chaque fois, à la liqueur bouillante, de $0^{gr},20$ d'acétate de baryte dissous dans quelques gouttes d'eau. Le précipité se forme immédiatement à l'ébullition.

Il est en petites masses arrondies à forme nette, translucides, assez denses et se déposant rapidement au fond du liquide. Cet aspect le différencie tout à fait du précipité floconneux que fournit l'acide cérotique impur.

Les acides isolés des précipités 1, 4 et 7 fondaient après cristallisation dans l'alcool à 77°, 5 comme le produit primitif. Pour la fraction 7 qui est la dernière et la plus abondante, on a en outre fait cristalliser dans l'éther ordinaire. Les premiers cristaux obtenus fondaient à 77°, 5 ainsi que le reste des cristaux et le résidu de l'évaporation des eaux mères.

Dosages du baryum dans les fractions 1 *et* 4.

	Matière première.	Poids de SO^4Ba.
	gr	gr
Fraction 1.....	0,4915	0,124
Fraction 4.....	0,533	0,1345

Trouvé pour 100.	Calculé pour $(C^{54}H^{107}O^{3})^{2}Ba$.	Calculé pour $(C^{56}H^{111}O^{3})^{2}Ba$.
14,83		
14,83	15,23	14,77

Le produit obtenu est donc parfaitement homogène.

Cette méthode de vérification est moins sensible que celle des cristallisations fractionnées, ainsi que le montre l'expérience suivante :

1^{gr},20 d'acide cérotique, provenant d'un premier essai d'application de la méthode de séparation à l'alcool méthylique, a été partagé en six fractions par des précipitations à l'acétate de magnésie. Les acides isolés fondaient, après cristallisation dans l'alcool, entre 77° et 78°.

Le produit paraissait donc débarrassé d'acide homologue; mais il n'en était rien. Il retenait un peu d'acide mélissique, que les cristallisations fractionnées ont mis en évidence.

b. Cristallisations fractionnées. — Le moyen le plus commode de vérification consiste dans la cristallisation fractionnée de l'acide dans l'éther ordinaire. Nous avons déjà vu qu'avec le mélange primitif des acides cérotique et mélissique, on obtient immédiatement des cristaux fondant à 85°-86°.

Avec l'acide dont je viens de parler à propos des précipitations fractionnées par l'acétate de magnésie, l'élévation du point de fusion était encore de 1°, 5 dès la première opération.

Mais pour reconnaître de petites quantités d'acide homologue, il est préférable d'opérer sur les éthers. Avec l'éther éthylique de ce même acide, j'ai obtenu dès la première cristallisation une élévation du point de fusion de 9° (de 62° à 71°); avec l'éther méthylique de 8° (de 63° à 71°).

Ces éthers, préparés avec beaucoup de soin, étaient complètement exempts d'acide libre.

Pour donner à cette méthode des cristallisations fractionnées toute sa sensibilité, on doit opérer de la manière suivante :

On prend de 1^{gr} à $1^{gr},50$ de produit (acide ou éther), qu'on fait dissoudre dans l'éther ordinaire. Les premiers cristaux formés ($0^{cgr},20$ à $0^{cgr},30$) sont soumis à une deuxième opération semblable qui fournit les quelques centigrammes de matière nécessaire pour prendre un point de fusion. Si le point de fusion n'a pas varié, on peut être certain que l'acide cérotique est complètement exempt d'homologue supérieur.

En soumettant les éthers purs à des cristallisations dans l'éther ordinaire, le point de fusion se fixe à $60°,5$ pour l'éther éthylique, à $62°,5$ pour l'éther méthylique.

Comme dernière vérification, j'ai saponifié $1^{gr},50$ d'éther éthylique fondant à $60°,5$ par la potasse alcoolique en excès.

Après deux heures d'ébullition, j'ai évaporé, décomposé par l'acide chlorhydrique étendu. L'acide isolé a été lavé à l'eau et cristallisé dans l'éther. La fusion des premiers cristaux formés commence nettement à $77°,5$; elle est complète avant $78°$.

Cet essai me paraît tout à fait concluant.

En résumé, pour contrôler la pureté de l'acide cérotique, on peut utiliser les précipitations fractionnées; mais il est préférable de soumettre l'acide libre ou mieux encore les éthers méthylique ou éthylique à des cristallisations fractionnées dans l'éther ordinaire pur et sec. Les autres dissolvants ne donnent pas d'aussi bons résultats.

La méthode des dissolutions fractionnées ne pouvait pas être employée pour cette vérification, puisque c'est

celle qui m'avait servi à préparer l'acide cérotique, dont il s'agissait de prouver la pureté.

II. — Acide mélissique.

Le contrôle de la pureté de cet acide ne nécessitait guère d'essais spéciaux. En effet, on arrive au même produit fondant à 90°, en employant trois méthodes différentes : précipitations fractionnées à l'acétate de magnésie ; dissolutions fractionnées à l'alcool méthylique; cristallisations fractionnées dans l'éther ordinaire.

D'un autre côté, cet acide paraît identique avec l'acide mélissique obtenu par Story Maskelyne, Sturcke, en oxydant, par la chaux potassée, l'alcool myricique fondant à 88°, retiré de la cire de Carnauba; identique aussi avec celui que M. A. Gascard a retiré de la cire de gomme laque. Son éther éthylique fond à 73° et son éther méthylique à 74°,5. Les dosages concordent bien avec la formule $C^{30}H^{60}O^2$, admises par ces auteurs. Je n'ai remarqué qu'une légère différence pour le point de fusion de l'acide libre : j'obtiens 90° au lieu de 91°. Cette légère différence me paraît due au procédé employé pour la détermination.

Lorsqu'on se sert d'un petit tube en verre à paroi très mince, qu'on accole à un thermomètre et qu'on chauffe le tout dans l'eau distillée, on obtient la fusion à 91° exactement, si l'on chauffe d'une manière continue même très lentement; mais si, arrivé à 90°, on maintient cette température pendant quelques secondes, en chauffant d'une manière intermittente, on obtient une fusion complète. Par conséquent, pour moi, la fusion de l'acide mélissique à lieu à 90° et non à 91°. Quoi qu'il en soit de cette différence très secondaire, tous ces acides sont identiques et comme leur unité chimique n'a jamais été discutée, je me suis contenté de soumettre l'acide mélis-

sique retiré de la cire d'abeilles à quatre précipitations fractionnées par l'acétate de baryte. Les points de fusion des acides isolés et cristallisés dans l'alcool étaient identiques entre eux et avec celui du produit examiné.

Conclusions. — Ces expériences de vérification viennent confirmer les résultats que j'ai indiqués à la fin du troisième Chapitre, c'est-à-dire que le corps appelé jusqu'ici *acide cérotique* contient une grande quantité d'un acide qui paraît identique avec l'acide mélissique obtenu en oxydant l'alcool myricique ou mélissique. Elles montrent, en outre, que cet acide cérotique impur contient un autre corps défini, auquel j'ai conservé le nom d'*acide cérotique,* afin de rappeler son origine. Mais la formule de ce dernier corps $C^{27}H^{54}O^{2}$ devra être modifiée.

CHAPITRE V.

COMPARAISON ENTRE LES ACIDES LIBRES DE LA CIRE ET LES ACIDES OBTENUS PAR OXYDATION DES ALCOOLS AU MOYEN DE LA CHAUX POTASSÉE.

Dans le procédé de préparation que j'ai décrit au Chapitre III, les alcools de la myricine sont transformés en acides correspondants, par action de la chaux potassée à 250°. Pour pouvoir opérer ainsi, il fallait vérifier préalablement que les acides résultant de cette action étaient identiques avec les acides contenus dans la cire à l'état de liberté.

Cette vérification était nécessaire, car Brodie attribue à l'acide mélissique, obtenu en partant de l'alcool myricique de la cire d'abeilles, le point de fusion 88°-89°, et Schwalb, qui a repris plus récemment l'étude des principes neutres de cette cire, arrive aux mêmes résultats. En outre, l'éther éthylique fond, d'après cet auteur, à 69°-70° et l'éther méthylique à 71°-71°,5, tandis que j'obtiens avec l'acide mélissique libre ·

Acide.	Point de fusion....	90°
Éther éthylique.	»	73
» méthylique.	»	74,5

Les différences entre les résultats de ces expériences et les miens ne sont pas négligeables.

La comparaison a été faite au moyen de produits extraits de la même cire.

1° *Extraction des acides libres.* — 400^{gr} de cire lavée à l'eau et décolorée au charbon sont traités par 12^{lit} d'alcool à 93° et un excès de potasse. On fait bouillir pendant trois heures. La saponification est alors complète et le liquide parfaitement limpide. Après séparation de l'excès de potasse, par un courant d'anhydride carbonique, on précipite les acides par addition d'acétate de magnésie en excès. Le précipité formé est séparé par filtration à chaud, débarrassé des matières neutres entraînées par traitement à l'alcool bouillant et décomposé par l'acide sulfurique à $\frac{1}{10}$.

Les acides isolés ont été soumis à des fractionnements à l'alcool méthylique suivant le procédé indiqué (p. 168).

2° *Extraction des matières neutres.* — D'autre part, la liqueur alcoolique filtrée est distillée et le résidu chauffé pendant trois heures à 120° avec un peu de baryte hydratée (à cette température, les acides cérotique et mélissique se combinent facilement à l'hydrate de baryte). Le mélange pulvérisé est soumis à des épuisements méthodiques par un mélange d'éther sec et de igroïne.

Le produit dissous dans le

Premier traitement	fond à.....	71°–72°
Deuxième	»	76–77
Troisième	»	81–82
Quatrième	»	83–84

Ces points de fusion montrent que, dans les deux premiers traitements, le dissolvant s'était emparé des car-

bures, tandis que le résidu des deux derniers était surtout formé par les alcools.

Pour donner toute certitude à la comparaison, il était indispensable de vérifier que ces matières neutres n'étaient pas mélangées de produits acides. J'ai tenu à m'en assurer directement, bien que la liqueur alcoolique primitive fût parfaitement neutre et que j'eusse eu soin de chauffer le résidu de la distillation avec un excès de baryte hydratée. Pour cela, on a fait les deux essais suivants :

1° 200^{cc} d'alcool à 94°, additionnés de 3 gouttes de phtaléine, absorbent 0^{cc},3 de potasse aqueuse avant de virer au rouge ;

2° 200^{cc} du même alcool, additionnés aussi de 3 gouttes de phtaléine et dans lequel on avait, en outre, dissous 2^{gr} de matières neutres, a viré au rouge avec la même quantité de potasse.

3° *Oxydation des alcools.* — 75^{gr} de produit neutre, fondant de 81° à 84°, ont été traités suivant le procédé indiqué (p. 159). Pour cela, on le fond avec son poids de potasse caustique, et l'on ajoute, après refroidissement et pulvérisation, 150^{gr} de chaux potassée en poudre. Ce mélange a été chauffé entre 250°-270°, jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène. Ce dégagement est régulier, mais lent, et la transformation complète a exigé plusieurs jours. La réaction terminée, les acides ont été remis en liberté par traitement de la masse par l'acide chlorhydrique et combinés avec la magnésie en les chauffant avec cette base à 150° pendant deux heures. Deux traitements à l'alcool, complétés par deux traitements à la benzine, ont débarrassé ce sel des matières neutres qui le souillaient. Les acides, remis en liberté par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$, fondaient à 82°.

4° *Séparation des acides obtenus.* — Par des traitements à l'alcool méthylique, ce mélange a été fractionné en six parties :

Première partie fond à	.....	76°(1)
Deuxième »	.....	82
Troisième »	.....	84-85°
Quatrième »	.....	87
Cinquième »	.....	87-88°
Résidu non dissous	.....	88

Le résultat de ce fractionnement est tout à fait comparable à celui des acides libres. La portion la plus soluble est de l'acide cérotique; les deuxième et troisième représentent des mélanges; les quatrième, cinquième et sixième de l'acide mélissique. Ici, cependant, nous trouvons une légère différence dans les points de fusion, qui sont de 2° inférieurs à celui de l'acide mélissique libre.

Les précipitations fractionnées (trois séries de précipitations à l'acétate de magnésie) conduisent à la même conclusion. Le mélange est formé des acides cérotique et mélissique, mais le point de fusion de ce dernier, contenu dans les premières fractions précipitées, est inférieur à 89°. Jusqu'ici les résultats obtenus confirment, pour ce dernier corps, ceux de Brodie et de Schwalb.

Les cristallisations fractionnées dans l'éther ordinaire m'ont permis d'élever le point de fusion à 90°. Les expériences ont été faites avec le cinquième fractionnement précédent fondant à 87°-88°.

Première cristallisation.	Point de fusion des cristaux...			88°
Troisième »	»	»	...	89
Cinquième »	»	»	...	90

L'étude des éthers confirme ce dernier résultat. L'éther éthylique fond d'abord à 70°, mais, cristallisé dans l'éther ordinaire, son point de fusion s'élève à 73° et reste con-

(1) Recristallisé dans l'alcool éthylique, fond à 77°,5-78°.

stant à cette température. L'éther méthylique fond à 71°; par des cristallisations dans l'éther, le point de fusion s'élève à 74°. Ce corps saponifié fournit un acide qui fond à 89°,5, et, après une cristallisation dans l'éther, à 90°.

Pour que la démonstration fût plus complète, je prenais en même temps les points de fusion des acides et des dérivés éthérés provenant des deux origines différentes.

Bien que l'oxydation eût porté sur les matières neutres dont le point de fusion était le plus élevé (81° à 84°) et qui, par conséquent, étaient formées surtout d'alcool myricique, j'ai obtenu, dans les fractionnements, beaucoup d'acide cérotique. Il faut donc admettre que la myricine contient beaucoup plus d'alcool cérylique que ne le croyait Schwalb.

Des expériences exposées dans ce Chapitre, on peut conclure que les acides existant à l'état libre dans la cire d'abeilles sont identiques avec les acides obtenus en oxydant les alcools de la myricine par la chaux potassée. La purification de ces derniers est seulement plus difficile, ce qui explique les inexactitudes que je viens de relever.

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE I.

PRODUITS D'OXYDATION.

Les produits d'oxydation des acides des graisses ont été étudiés par un grand nombre de chimistes et en particu-

lier par MM. Laurent (1), Bromeiss (2), Wirz (3), Arppe (4) et Carette (5).

On sait maintenant, grâce à ces travaux, que ces corps se transforment progressivement en acides appartenant à la même série, mais de poids moléculaire de plus en plus faible, et en acides bibasiques, homologues de l'acide oxalique, compris entre l'acide sébacique $C^{10}H^{18}O^4$ et l'acide succinique $C^4H^6O^4$. Cette étude a été complétée par celle de l'acide sébacique, l'un des termes constants de cette oxydation et le plus élevé parmi les acides bibasiques obtenus.

Les acides à poids moléculaire plus élevé, que leur composition fait ranger à côté des précédents, n'ont pas été examinés à ce point de vue. Il m'a paru intéressant de rechercher si la nature de leurs produits de destruction justifie bien ce rapprochement. Les acides cérotique et mélissique, que j'avais obtenus en grande quantité, étaient tout désignés pour cette étude.

Je dois faire remarquer cependant que si l'oxydation des acides des cires n'a pas été envisagée encore, il n'en est pas de même pour la cire d'abeilles. MM. Gerhardt et Ronalds (6) ont soumis cette matière à l'action de l'acide nitrique plus ou moins concentré. Se basant sur la théorie qu'il avait émise, que la cérine était de l'aldéhyde stéarique et la myricine son polymère, Gerhardt admit que l'acide stéarique est le premier produit formé. On obtient

---

(1) LAURENT, *Annales de Chimie et de Physique*, t, CXVI, p. 154; 1834.

(2) BROMEISS, *Annalen der Chem. und Ph.*, t. XXXV, p. 80, et t. XXXVII, p. 303; 1841.

(3) WIRZ, *Ibid.*, t. CIV, p. 280; 1857.

(4) ARPPE, *Ibid.*, t. CXXIV, p. 98.

(5) CARETTE, *Thèses de l'École supérieure de Pharmacie de Paris*, 1886.

(6) GERHARDT et RONALDS, *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences de Paris*, t. XVI, p. 940; 1843.

ensuite les acides margarique, œnanthylique, pimélique, adipique, lipique et succinique. Enfin, d'après Arppe (*loc. cit.*), la cire d'abeille fournit les mêmes produits d'oxydation que les graisses. Ces recherches n'ont nullement tranché la question.

En effet, la cire est formée de matières diverses appartenant à plusieurs séries organiques ; d'autre part, la myricine contient, d'après MM. Buisine (*loc. cit.*), 32,4 à 34,7 d'acides combinés (constitués uniquement par de l'acide palmitique, d'après Nafzger).

Si l'on ajoute à cet acide palmitique 9 à 12 pour 100 d'acide oléique existant aussi dans la cire, on arrive à cette conclusion, que cette matière contient presque la moitié de son poids de corps communs avec ceux des graisses. L'oxydation d'une substance aussi complexe ne peut conduire à aucune conclusion nette, quant à la constitution des acides qui nous occupent.

En raison de l'analogie des propriétés et de la communauté d'origine des acides cérotique et mélissique, j'ai opéré sur le mélange de ces deux corps, préparé par la méthode de Brodie modifiée (p. 154). Pour plus de simplicité, ce mélange sera désigné, dans ce Chapitre, sous le nom d'*acide cérotique*. Ce dernier terme a donc ici sa signification ancienne.

I. — Oxydation par l'acide nitrique.

Lorsque l'acide nitrique employé a une densité supérieure à 1,30, on obtient surtout de l'acide succinique ; la réaction est alors violente, et les produits intermédiaires sont eux-mêmes détruits ; mais, à mesure que l'on diminue la concentration, l'action devient plus lente et plus régulière. Il ne faut pas cependant, dans cette dilution, dépasser une certaine limite, car l'acide de densité 1,10 n'agit plus sensiblement. J'ai obtenu les meilleurs résultats avec l'acide de densité 1,15.

On opère dans un ballon chauffé au bain de sable et surmonté d'un large tube en verre luté avec du plâtre; on maintient en ébullition un mélange de 25^{gr} d'acide cérotique avec 1000^{cc} d'acide nitrique (D = 1,15). Après quarante-huit heures d'oxydation, on laisse refroidir. La matière insoluble qui surnage est séparée du liquide et lavée à l'eau distillée. Comme la quantité des produits formés dans chaque opération est faible, j'ai réuni ceux provenant de dix-huit oxydations semblables. Le liquide et la matière insoluble ont été étudiés séparément.

Liquide.

Il contient deux sortes d'acides organiques : les uns (A) sont volatils; les autres (B), non volatils, ne sont pas entraînés par la vapeur d'eau.

A. *Acides volatils.* — Pour les recueillir, on distille $\frac{1}{3}$ de la liqueur. Le liquide distillé est saturé par la potasse, évaporé à siccité, puis le résidu est épuisé par l'alcool très concentré. Le produit obtenu par distillation de l'alcool est décomposé par un léger excès d'acide sulfurique étendu et les acides volatils sont distillés en les entraînant par la vapeur d'eau. Comme il se dégage encore au début un peu de vapeurs nitreuses, on a soin d'écarter les premières portions obtenues. Le liquide distillé est neutralisé exactement par l'eau de baryte. Par concentration, il abandonne d'abord un précipité présentant les caractères du caproate de baryte et contenant 37,3 pour 100 de baryum (théorie : 37,32); l'acide caproïque en a été isolé sous la forme d'un liquide huileux, à odeur désagréable et caractéristique. On évapore ensuite à siccité la liqueur qui a fourni le sel précédent et l'on reprend par l'alcool : il se sépare un sel de baryte insoluble dans l'alcool. Ce sel, qui n'est autre chose que du valérate de baryte, renferme 39,7 pour 100 de baryum (théorie : 40,4); il fournit par décomposition un acide liquide bouillant à 175°-176° en

opérant sur moins de 1^{gr} de matière et dans un simple tube à essai.

Remarque. — Les auteurs, particulièrement Redtenbacher, signalent, parmi les produits d'oxydation des acides des graisses, l'acide valérique ordinaire. Or, les autres acides volatils, caprique, pélargonique, œnanthylique, caproïque, butyrique, qui prennent naissance en même temps, sont tous des acides normaux. D'un autre côté, MM. Cahours et Demarçay (1) ont montré que c'est l'acide valérique normal qui se forme, par l'action de la vapeur d'eau surchauffée sur les acides bruts destinés à la fabrication des bougies. La production de l'acide ordinaire par oxydation parait donc une anomalie, surtout en raison de la constitution normale des acides des graisses. M. le professeur Friedel ayant appelé mon attention sur ce point, j'ai repris l'étude de l'acide stéarique commercial, en me servant comme oxydant du permanganate de potasse en solution alcaline.

On dissout 125^{gr} d'acide stéarique et 150^{gr} de permanganate dans 15^{lit} d'eau additionnée de 60^{gr} de potasse caustique et l'on maintient le liquide à la température de 80° jusqu'à décoloration complète (6 heures). Alors on ajoute de nouveau 150^{gr} de permanganate dissous dans 5^{lit} d'eau. Après 24 heures, l'opération est terminée. On sépare par décantation et filtration la liqueur incolore du précipité d'oxydes de manganèse formés, et on la concentre jusqu'à 2^{lit}. Les acides volatils sont séparés par addition d'un excès d'acide sulfurique et distillation de la moitié de la liqueur. La matière grasse insoluble, mise en liberté par l'acide sulfurique, est débarrassée par le même procédé des acides volatils solubles qu'elle avait entraînés avec elle.

L'opération précédente a été répétée 20 fois.

(1) CAHOURS et DEMARÇAY, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 331.

J'ai obtenu ainsi 25^{lit} à 30^{lit} d'une solution aqueuse ayant une odeur intense de beurre rance, que j'ai ramenée à 5^{lit} par évaporation, après avoir eu soin de neutraliser au moyen de la soude.

Une nouvelle addition d'acide sulfurique en excès, suivie de la distillation de la presque totalité du liquide, m'a fourni enfin un liquide un peu opalescent, que j'ai saturé exactement avec de la baryte hydratée.

Par concentration, j'ai séparé d'abord des sels peu solubles, caprates, œnanthylates, etc.; puis, quand la liqueur est devenue presque sirupeuse, un sel recristallisant en lamelles dentelées. L'acide isolé bout à 195° et paraît constitué par un mélange des acides caproïque et valérique.

Le résidu sirupeux et incristallisable est évaporé à siccité (poids 50^{gr}) et dissous dans un demi-litre d'alcool bouillant. Par refroidissement, il se forme un précipité floconneux, blanc, qui se réunit finalement au fond du liquide en une masse presque solide. Cette partie insoluble, redissoute dans l'eau, m'a fourni facilement des lamelles légères à aspect gras, contenant 39,73 pour 100 de baryum. L'acide isolé bout à 184°-185°.

En opérant exactement dans les mêmes conditions avec les acides valériques normal et ordinaire, j'ai obtenu pour le premier 184°, pour le second 175°. L'odeur de l'acide obtenu est celle de l'acide normal. Par conséquent, en me basant :

1° Sur la solubilité dans l'eau du sel de baryum, et sur sa forme cristalline ;

2° Sur l'odeur et le point d'ébullition de l'acide isolé, je crois pouvoir conclure que c'est l'acide valérique normal qui prend naissance dans l'oxydation de l'acide stéarique commercial et non son isomère. »

La matière restée en dissolution dans l'alcool est formée de beaucoup de butyrate de baryte et d'un peu d'acétate. Elle renferme 45,2 pour 100 de baryum, alors que le bu-

tyrate en contient 44, 05 pour 100. La présence de l'acide acétique a été démontrée par la formation du cacodyle et par l'action du perchlorure de fer. Les acides isolés étant maintenus pendant quelque temps à 100° pour chasser l'acide acétique, on obtient comme résidu un liquide incolore bouillant à 160-163°, soit à la même température que l'acide butyrique et donnant avec la plus grande facilité de l'éther butyrique à odeur caractéristique.

B. *Acides non entraînés par la vapeur d'eau.* — Le produit primitif, débarrassé des acides organiques volatils, est évaporé d'abord à feu nu, puis au bain-marie jusqu'à siccité. Pour écarter autant que possible les acides nitrique et nitreux, on ajoute plusieurs fois de l'eau et un peu de nitrate d'urée en évaporant chaque fois jusqu'à siccité; enfin on dissout le résidu dans l'eau bouillante et l'on filtre la solution chaude. Par refroidissement, il se forme un abondant précipité (*a*) au sein d'une eau mère très acide (*b*).

Le précipité (*a*) ayant été dissous dans l'eau bouillante et neutralisé par la soude, la solution est décolorée par le charbon et évaporée à siccité. Le sel de soude obtenu est ensuite épuisé par l'alcool absolu, puis repris par l'eau et décomposé par l'acide chlorhydrique. Il se sépare immédiatement des cristaux d'acide sébacique. Celui-ci, purifié par des cristallisations répétées et par une transformation en sel de baryte, fond en effet exactement à 126°, 5. Son sel barytique sec contient 40, 3 pour 100 de baryum (théorie 40, 6); il est très soluble dans l'éther; son poids moléculaire, déterminé par voie acidimétrique, est 203, 4 (théorie, 202).

L'eau mère (*b*) qui a donné l'acide sébacique est colorée en jaune et contient une certaine quantité de matière huileuse qu'il est indispensable d'éliminer, parce qu'elle troublerait les séparations ultérieures. Pour cela, il suffit de l'agiter avec du charbon animal pulvérisé; non seule-

ment la coloration disparaît, mais la matière huileuse se fixe sur la poussière de charbon et est ainsi enlevée mécaniquement. La solution claire et parfaitement incolore est alors saturée par l'eau de baryte. Il se produit immédiatement un précipité de succinate de baryte (*c*); le mélange, concentré par évaporation au bain-marie et additionné d'une petite quantité d'alcool, fournit une nouvelle quantité du même produit qu'on isole de l'eau mère (*d*). L'acide de ce sel de baryte est bien de l'acide succinique. Isolé par l'acide sulfurique et purifié par des cristallisations répétées, ainsi que par une nouvelle transformation en sel de baryte, il fond exactement à 180°; son sel de soude présente tous les caractères du succinate de soude et donne avec le sulfate de sesquioxyde de fer neutre le précipité ocreux caractéristique; son poids moléculaire est 117, 2 (théorie, 118).

La liqueur (*d*) qui a fourni le succinate de baryte, étant additionnée au bain-marie d'une plus grande quantité d'alcool, donne brusquement un précipité de subérate de baryte. Ce sel, purifié plusieurs fois de la même façon, contient 44 pour 100 de baryum (théorie 44, 3). L'acide subérique qu'il fournit fond à 140°, après purification, et est peu soluble dans l'eau ou dans l'éther.

La solution dont on a retiré les acides sébacique, succinique et subérique est enfin additionnée d'alcool au bain-marie, jusqu'à ce qu'il se forme un léger précipité, qu'on redissout par addition de quelques gouttes d'eau. Par refroidissement, on obtient une magnifique cristallisation de pyrotartrate de baryte normal, en aiguilles très légères, disposées en houppes. Ce sel, purifié par plusieurs cristallisations analogues, perd 25 pour 100 d'eau à 180° (le sel, à $5H^2O$, perd ainsi 25, 1 pour 100 d'eau). Anhydre, il contient 51, 26 pour 100 de baryum (théorie 51, 3). L'acide pyrotartrique normal qu'on en isole fond exactement à 96°.

Je dois signaler encore la présence, dans les eaux mères du pyrotartrate de baryte, d'un acide cristallisé fondant à 148°, comme l'acide adipique.

Matière insoluble.

Après chaque oxydation, cette matière insoluble, molle, a été lavée à l'eau jusqu'à disparition complète de l'acide nitrique qui l'imprégnait, puis traitée au bain-marie par un excès d'eau de baryte très étendue. On a obtenu des sels de baryte solubles (A'), qu'on a séparés par filtration, et des sels insolubles (B') constituant la plus grande partie du produit.

A'. *Sels de baryte solubles dans l'eau.* — La liqueur filtrée et concentrée est additionnée d'un léger excès d'acide sulfurique dilué, puis agitée avec de l'éther, qui enlève les acides mis en liberté. Ces acides, lavés à l'eau, sont traités de nouveau dans les mêmes conditions par l'eau de baryte en excès. On précipite l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, on filtre et l'on évapore à siccité. Le résidu est d'abord lavé avec une petite quantité d'eau bouillante, qui enlève les sels des acides acétique, butyrique, valérique et caproïque, déjà séparés en partie par distillation de la solution nitrique. Le résidu est formé par un mélange des sels barytiques des acides gras à poids moléculaire plus élevé; dissous dans une grande quantité d'eau bouillante et soumis à des cristallisations fractionnées obtenues par évaporation et refroidissement, il peut être séparé en une série de produits présentant successivement les compositions du caprate (29 pour 100 de baryum), du caprylate (32, 3 de baryum et de l'œnanthylate (34, 3 de baryum). Des résultats identiques ont été obtenus à plusieurs reprises, et en variant les conditions, et notamment en précipitant par fractions, au moyen de l'acétate de baryte, les acides dissous dans une faible quantité d'alcool.

B'. *Sels de baryte insolubles dans l'eau.* — La partie insoluble des sels barytiques est décomposée par l'acide chlorhydrique dilué, et les acides mis en liberté sont lavés à l'eau et débarrassés de l'acide cérotique qu'ils contiennent; à cet effet, l'on dissout le produit dans l'alcool fort et bouillant, et l'on sépare l'acide cérotique qui cristallise par refroidissement. L'eau mère alcoolique laisse après distillation un résidu visqueux qu'on dissout dans la soude en excès et qu'on précipite par l'azotate de plomb. Le précipité plombique, lavé, est chauffé au bain-marie pendant un quart d'heure pour rendre la combinaison plus complète. Epuisé par l'éther, lavé et sec, il cède un sel de plomb liquide à chaud, visqueux à froid. L'acide isolé est presque liquide. Il ne fixe pas sensiblement le brome en solution acétique ou éthérée. Chauffé avec la potasse fondante, il dégage de grandes quantités d'ammoniaque. Sa solution sodique, traitée par l'amalgame de sodium, fournit de l'ammoniaque et du cérotate de soude. C'est vraisemblablement un dérivé nitrique de l'acide cérotique dont le sel de plomb est soluble dans l'éther.

II. — Oxydation par le permanganate de potasse.

Je viens d'indiquer quels sont les produits que fournit l'acide cérotique lorsqu'on l'oxyde par l'acide nitrique. Les faits observés ainsi m'ont porté à rechercher si l'emploi d'un autre oxydant ne modifierait pas la nature des résultats. J'ai opéré avec le permanganate de potasse, agissant en présence, soit d'un acide, soit d'un alcali.

1° *Oxydation en liqueur acide.* — L'oxydation de l'acide cérotique par le permanganate de potasse en liqueur chargée d'acide sulfurique est lente à cause de l'insolubilité de la matière à oxyder. Dès qu'une partie de l'acide cérotique a été transformée en produits plus simples et solubles, l'action oxydante s'exerce surtout sur ces derniers et tend à les transformer en dérivés d'oxydation

très avancée. Pour éviter autant que possible la disparition des corps intermédiaires, j'ai effectué l'oxydation en plusieurs opérations, en employant pour chacune d'elles un poids de permanganate égal au poids de la matière, et séparant par filtration les produits solubles formés.

Je chauffe à l'ébullition, dans une capsule de porcelaine, 50^{gr} d'acide cérotique, 10^{gr} de potasse et 1^{lit} d'eau en agitant vivement de façon à émulsionner l'acide gras et à faciliter ainsi l'oxydation. J'ajoute alors 50^{gr} de permanganate de potasse et 16 ou 17^{gr} d'acide sulfurique préalablement étendu d'eau et je maintiens le mélange à une température de 60° à 70°. Le liquide étant décoloré, je le sépare par filtration et je recommence le même traitement sur l'acide cérotique non dissous jusqu'à ce que le permanganate cesse de se décolorer. Pour transformer tout l'acide cérotique en produits solubles dans l'eau, il faut employer 400^{gr} à 450^{gr} de permanganate.

Toutes les liqueurs filtrées sont réunies et additionnées d'un léger excès de potasse qui précipite une petite quantité d'oxyde de manganèse. Après filtration, le liquide est additionné d'acide chlorhydrique en excès et évaporé jusqu'à siccité. Pour éliminer complètement l'acide chlorhydrique, le résidu est pulvérisé finement et chauffé à l'étuve jusqu'à ce que toute odeur d'acide chlorhydrique ait disparu. La masse est ensuite épuisée par l'éther et le produit, qu'abandonne l'éther après distillation, dissous dans l'eau. En appliquant à la liqueur obtenue la méthode indiquée pour le traitement des produits résultant de l'oxydation par l'acide nitrique, j'ai trouvé qu'elle contenait de petites quantités d'acides subérique et sébacique, et au contraire beaucoup d'acides succinique et pyrotartrique normal.

Il résulte de là que l'oxydation par le permanganate en liqueur acide fournit surtout, malgré les précautions observées, des produits d'oxydation avancée.

2° *Oxydation en liqueur alcaline.* — A froid, l'action du permanganate de potasse sur l'acide cérotique émulsionné au moyen d'un alcali est presque nulle même après deux mois; il est nécessaire, pour que la réaction se produise, de chauffer jusqu'à 70° et 80°. Afin d'obtenir les produits intermédiaires que ne m'avait pas fournis l'oxydation en liqueur acide, j'ai employé l'oxydant en solution très étendue.

En agitant vivement, à la température du bain-marie, 10^{gr} d'acide cérotique avec un demi-litre d'eau et quelques gouttes de solution de potasse, on obtient une émulsion contenant seulement une petite quantité d'acide à l'état de sel dissous. On ajoute alors 10^{gr} de permanganate de potasse dissous dans un demi-litre d'eau et l'on maintient le mélange vers 70° ou 80° jusqu'à décoloration, ce qui exige 5 ou 6 jours. On sépare par filtration l'acide cérotique non attaqué et l'oxyde de manganèse précipité. La quantité de matière soluble résultant d'une oxydation ainsi réalisée est faible, aussi est-il nécessaire de réunir les produits provenant d'au moins cinquante opérations semblables. Les liqueurs alcalines qu'elles ont fournies sont d'abord fortement concentrées, puis additionnées d'acide sulfurique étendu en léger excès. Il se forme ainsi un précipité qu'on sépare par filtration et dont l'étude sera faite plus loin.

Quant au liquide acide, il est distillé partiellement. On recueille une solution contenant les acides acétique, butyrique, valérique et caproïque déjà obtenus avec l'acide nitrique et que l'on a caractérisés de la même façon. Le résidu de la distillation a été soumis aux mêmes traitements que le produit similaire obtenu dans l'oxydation par l'acide nitrique. J'y ai caractérisé d'abord des acides bibasiques formés dans l'oxydation nitrique, soit les acides sébacique, succinique, subérique et pyrotartrique normal; j'y ai rencontré de plus l'acide oxalique. Il suffit, pour obtenir ce dernier acide, à l'état de sel de baryte parfai-

tement pur, de laver longtemps avec de l'eau bouillante le précipité obtenu en saturant la solution avec de l'eau de baryte. Le succinate de baryte, un peu soluble dans l'eau, est éliminé. L'acide isolé du résidu cristallise en prismes très longs fusibles à 99°. Il se sublime complètement dès cette température; chauffé à 120°-130°, il se décompose sans résidu.

Le précipité obtenu par addition d'acide sulfurique à la solution alcaline primitive est d'abord lavé à l'eau, puis dissous dans l'alcool après cristallisation; la solution alcoolique froide contient encore un peu d'acide cérotique que l'on précipite par l'acétate de magnésie en solution alcoolique. Si l'on ajoute ensuite à la liqueur de l'acétate de baryte, il se forme d'abord un précipité contenant 23,4 pour 100 de baryum (théorie pour myristate de baryte 23,2), l'acide isolé fond à 54°-55°, l'acide myristique fondant à 54°. En additionnant la liqueur mère de quelques gouttes d'ammoniaque, puis d'acétate de baryte, on obtient un nouveau précipité contenant 25,7 pour 100 de baryum (théorie pour laurate de baryte 25,6).

L'acide isolé fond à 40°, tandis que l'acide laurique fond à 44°. Les deux acides ainsi isolés sont très solubles dans l'alcool concentré et cristallisent dans l'alcool étendu. La solution alcoolique qui les a fournis ne précipite plus par l'acétate de baryte, mais contient encore les acides gras à sels de baryte solubles dans l'eau déjà obtenus dans l'oxydation par l'acide nitrique.

En résumé, l'action du permanganate de potasse, en liqueur alcaline, sur l'acide cérotique fournit les mêmes produits que l'oxydation par l'acide nitrique, mais elle m'a permis d'observer en outre la formation d'acides présentant avec les acides laurique et myristique les plus grandes analogies. Ces premiers résultats ont été publiés dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie,* 5e série, t. XXII, p. 145 et 296.

3° *Oxydation par la potasse fondante.* — Pour aug-

menter la proportion de ces produits d'oxydation peu avancée, je me suis servi aussi de la potasse fondante et de l'acide chromique, dont l'action est moins énergique.

Dans ces derniers essais, destinés surtout à confirmer la présence des acides des graisses dans les produits d'oxydation des acides des cires, je me suis contenté de constater que les acides gras inférieurs, à sels de baryte solubles dans l'eau, et les acides bibasiques se formaient comme avec les autres oxydants. Le seul fait particulier qui mérite d'être signalé, c'est que la proportion d'acide sébacique augmente au fur et à mesure que l'énergie de l'oxydation diminue.

On ajoute 15^{gr} d'acide cérotique à 60^{gr} de potasse caustique en fusion et l'on chauffe pendant trois heures en agitant constamment, de manière à éviter toute coloration de la masse. Les produits, provenant de six opérations semblables, sont réunis et mêlés à une grande quantité d'eau qu'on porte à l'ébullition.

Par addition d'acide chlorhydrique, on remet en liberté les acides combinés et on les lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que celle-ci ne rougisse plus le tournesol et ne précipite pas par refroidissement (acide sébacique).

Pour séparer les acides contenus dans cette matière grasse, on a suivi la méthode décrite à la page précédente. Les précipités de sels de baryum m'ont donné 23,5-23,6, 24,6-25,7 pour 100 de baryum (¹).

Les acides isolés de ces sels fondaient entre 70° et 50°.

(¹) Théorie pour :

Laurate de baryum...	$(C^{12}H^{23}O^2)^2Ba$,	Ba °/₀ ...	25,6
Myristate » ...	$(C^{14}H^{27}O^2)^2Ba$,	» ...	23,18
Palmitate » ...	$(C^{16}H^{31}O^2)^2Ba$,	» ...	21,17
Stéarate » ...	$(C^{18}H^{35}O^2)^2Ba$,	» ...	19,48

Les nombres trouvés sont un peu forts, par suite de la difficulté de séparer la totalité de l'acide sébacique.

L'acide, dont le point de fusion était à 70°, soumis à l'analyse élémentaire, contenait 75,87 pour 100 de carbone.

Théorie pour acide stéarique 76,05.

4° *Oxydation par l'acide chromique en liqueur acétique.* — On dissout, à la température du bain-marie, 4^{gr} d'acide cérotique dans 100^{gr} d'acide acétique cristallisable. La solution est additionnée de 8^{gr} d'acide chromique et on laisse la réaction se continuer à cette température jusqu'à ce que la liqueur devienne parfaitement verte, ce qui exige de neuf à dix heures. Les liquides, provenant de douze traitements semblables, sont évaporés à siccité et repris par l'eau. Après précipitation de l'oxyde de chrome, par addition d'un excès de potasse, on filtre et l'on sépare les acides de la solution par un excès d'acide chlorhydrique. On répète cette opération deux ou trois fois, afin de séparer complètement le sel de chrome que la matière insoluble retient énergiquement. Cette matière grasse, après des lavages suffisants à l'eau bouillante, est débarrassée de l'acide cérotique non transformé, par cristallisation dans l'alcool et addition d'acétate de magnésie. Le résidu, abandonné par l'évaporation de l'eau mère alcoolique, est lavé de nouveau à l'eau bouillante (pour enlever les dernières traces d'acide sébacique), puis séparé en trois fractions, fondant à 35°, 55°, 65° par traitements à l'éther de pétrole. Ces divers produits, soumis à des précipitations fractionnées par l'acétate de baryte, m'ont fourni des sels contenant de 23 à 26 pour 100 de baryum, dont les acides fondaient entre 40° et 70°. J'ai trouvé tout particulièrement des quantités assez considérables d'acide laurique, dont j'ai pu vérifier les caractères. L'analyse élémentaire m'a fourni en moyenne 73 pour 100 de carbone.

Tous ces essais, faits avec des oxydants très divers et dans des conditions expérimentales différentes, montrent

que les acides des cires, par simplification de leur molécule, se transforment en acides des graisses et comme ceux-ci donnent ensuite des acides gras entraînables par la vapeur d'eau et des acides bibasiques, dont les termes extrêmes sont l'acide sébacique et l'acide succinique, je puis donc conclure que :

L'acide cérotique, bien qu'il diffère beaucoup par ses propriétés, par son poids moléculaire élevé et par son origine, des acides qui forment les graisses animales et végétales, se rattache nettement à ces dernières par sa constitution; non seulement il fournit les mêmes produits d'oxydation, mais il engendre, en outre, par sa destruction, ces acides eux-mêmes.

CHAPITRE II.

PROPRIÉTÉS DES ACIDES CÉROTIQUE ET MÉLISSIQUE ET DE LEURS ÉTHERS MÉTHYLIQUE ET ÉTHYLIQUE.

I. — Acide cérotique.

C'est un corps blanc, translucide, nettement cristallisé en aiguilles quand il est pur.

Il fond à 77°,5 (non corrigé) (¹), à 77°,9 (corrigé).

Solubilité. — Il est facilement soluble à l'ébullition, dans les alcools éthylique et méthylique, dans la benzine et l'éther de pétrole; peu soluble à froid dans les mêmes dissolvants. Dans l'éther ordinaire, la solubilité est encore plus grande à chaud; elle reste appréciable à froid.

(¹) Dans le cours de la publication, j'ai donné les points de fusion non corrigés des acides cérotique et mélissique, afin de pouvoir les comparer à ceux des autres acides gras qui ont été déterminés dans les mêmes conditions. J'ai l'intention de revenir sur cette question dans un travail d'ensemble sur les variations des propriétés physiques (densités, indices de réfraction, points de fusion, etc.) des acides gras les plus élevés de la série.

Cristallisation. — *L'alcool éthylique* donne des cristaux dont la forme, même à l'œil nu, est variable avec le degré de pureté de l'acide.

1° *Acide cérotique contenant des matières neutres.* — Masse gélatineuse englobant beaucoup d'alcool. Elle est formée d'aiguilles microscopiques, longues et flexibles, simulant les bords de plaques minces.

2° *Acide cérotique simplement mélangé d'acide mélissique.* — Cristaux courts, grenus, très tassés, se déposant rapidement au fond du liquide.

3° *Acide cérotique pur.* — Aiguilles microscopiques rayonnant nettement autour d'un point et formant ainsi de petites boules cristallines dispersées dans tout le liquide. A l'œil nu, ces petites boules, appuyées les unes sur les autres, se présentent sous l'aspect d'un réseau très délicat. Il suffit d'agiter pour que ce réseau se brise et que les cristaux tombent au fond du liquide.

Il cristallise dans la benzine en lamelles denses, constituées par des aiguilles très serrées, disposées de chaque côté d'une ligne plus ou moins brisée.

Enfin, dans l'éther, il est en masses aplaties, blanches, dues à la réunion de grosses aiguilles rayonnantes.

Analyse élémentaire (*en tube ouvert*).

1.	$0^{gr},2935$ d'acide ont donné	$CO^2 = 0^{gr},8445$	$H^2O = 0,344$
2.	0,3o5 »	$CO^2 = 0,88o$	$H^2O = 0,353$
3.	0,1845 »	$CO^2 = 0,5315$	$H^2O = 0,218$

	Trouvé.			Calculé pour	
	1.	2.	3.	$C^{54}H^{108}O^2$.	$C^{54}H^{106}O^2$.
C°/₀....	78,48	78,68	78,56	78,53	78,78
H°/₀ ...	13,02	12,86	13,12	13,09	13,13

Éther méthylique.

Cet éther a été préparé de deux manières différentes : en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans la solution alcoolique chaude d'acide cérotique, ou plus simplement en additionnant celle-ci de 3 à 5 pour 100 d'acide sulfurique pur. Cette deuxième méthode donne d'aussi bons résultats que la première.

L'éther, bien débarrassé d'acide en excès par la chaux éteinte et cristallisé dans l'alcool méthylique, se présente en aiguilles microscopiques à aspect nacré. Ces aiguilles s'agglomérant par évaporation du dissolvant, il est avantageux de verser la solution alcoolique chaude dans une grande quantité d'eau. L'éther forme alors des masses légères, blanches, ne se rétractant pas par la dessiccation. On peut opérer de même pour l'éther éthylique.

Cet éther, simplement cristallisé dans l'alcool, fond à 60°. Le point de fusion s'élève et se fixe à 62°,5 par cristallisation dans l'éther ordinaire. Nafzger indique 60° pour le point de fusion. Cette indication est inexacte : elle correspond à un mélange de cérotate et de mélissate de méthyle.

La solubilité de cet éther dans les dissolvants est analogue à celle de l'acide libre.

Analyse élémentaire.

$0^{gr},242$ de matière ont fourni $\begin{cases} CO^2 = 0^{gr},701 \\ H^2O = 0^{gr},288 \end{cases}$

	Trouvé.	Calculé pour $C^{26}H^{49}O^2CH^3$.	Calculé pour $C^{26}H^{51}O^2CH$.
C°/₀.....	79,00	78,78	79,02
H°/₀....	13,22	13,13	13,17

Éther éthylique.

Cet éther a été obtenu par les mêmes procédés que l'éther méthylique. Son aspect nacré est moins prononcé que pour le précédent dont il se distingue encore par une plus grande solubilité dans l'éther ordinaire. Simplement cristallisé dans l'alcool, il fond à 58°-58°,5; après cristallisation dans l'éther, à 60°,5. Nafzger indique 59°-60°; l'inexactitude signalée précédemment se retrouve donc dans ce second éther.

Analyse élémentaire.

$0^{gr},306$ de matière ont fourni $\begin{cases} CO^2 = 0^{gr},887 \\ H^2O = 0,364 \end{cases}$

	Trouvé.	Calculé pour $C^{26}H^{44}O^2C^2H^4$.	Calculé pour $C^{28}H^{48}O^2C^2H^4$.
C%	79,05	79,02	79,26
H%	13,21	13,17	13,20

Sels.

Les cérotates métalliques ont été décrits par Nafzger. Bien que l'acide employé par cet auteur fût mélangé d'acide mélissique, j'ai cru inutile de refaire cette étude, parce que les sels des deux acides des cires ont des propriétés très analogues. Je me suis contenté de préparer les sels de baryum, de magnésium et d'argent qui présentaient un intérêt particulier, soit pour la fixation du poids moléculaire, soit pour la préparation de cet acide à l'état de pureté.

1° *Sel de baryum.* — Déjà décrit (p. 170).

2° *Sel de magnésium.* — L'acide cérotique pur, en solution alcoolique bouillante à 1 pour 100, ne donne pas de précipité par addition d'acétate de magnésie. Pour

obtenir le précipité blanc de cérotate de magnésium, il faut laisser refroidir la solution jusqu'à 50° et, fait assez caractéristique, le sel ainsi séparé ne se redissout plus, quand on porte de nouveau la liqueur à l'ébullition.

L'acide cérotique contenant de l'acide mélissique donne immédiatement un précipité dans les mêmes conditions.

3° *Sel d'argent.* — Précipité blanc floconneux qu'on prépare en additionnant une solution alcoolique légèrement ammoniacale d'acide cérotique d'un léger excès d'azotate d'argent.

Ce sel desséché et finement pulvérisé est lavé à l'eau et à l'alcool bouillant jusqu'à disparition complète de l'excès d'azotate d'argent.

Dosages de l'argent.

			Calculé pour	
Matière.	Argent.	Ag °/₀.	$C^{52}H^{103}AgO^2$.	$C^{54}H^{107}AgO^2$.
0gr,368	0,081	22,01	22,09	21,47

Le cérotate d'argent se colore légèrement pendant les lavages, qui sont d'ailleurs assez pénibles parce que le précipité est très volumineux. Pour contrôler les résultats précédents, j'ai fait bouillir, pendant quelques minutes, une certaine quantité de sel avec de l'acide nitrique très dilué.

Le résidu a été lavé à l'eau bouillante jusqu'à disparition de toute acidité, et à l'alcool bouillant tant que celui-ci a dissous quelque chose.

Matière.	Argent.	Ag °/₀.
0gr,430	0,096	22,32

Ce résultat confirme le précédent.

II. — Acide mélissique.

Il présente le même aspect que l'acide cérotique, mais avec structure cristalline plus prononcée.

Il fond exactement à 90° (non corrigé), à 90°,6 (corrigé). Il est assez facilement soluble dans l'alcool éthylique et dans la benzine bouillants, à peu près insoluble à froid. Quand il est pur, il est presque insoluble dans l'alcool méthylique chaud et dans l'éther; sa solubilité paraît inférieure à 1 pour 100. Nous avons vu qu'au contraire l'acide cérotique se dissolvait facilement dans ces deux liquides, ce qui nous explique pourquoi ils donnent de si bons résultats dans les séparations. On peut admettre sans exagération que, dans les conditions expérimentales que j'ai indiquées, la différence de solubilité est dans le rapport de 1 à 50. On ne rencontre pas de différence semblable avec l'alcool et la benzine, pour lesquels la variation de la solubilité des acides cérotique et mélissique paraît régulière, c'est-à-dire en rapport avec le poids moléculaire.

Analyse élémentaire.

0gr,344 d'acide mélissique ont fourni $\begin{cases} CO^2 = 1^{gr},004, \\ H^2O = 0^{gr},415. \end{cases}$

	Trouvé.	Calculé pour $C^{30}H^{60}O^2$.
C %.....	79,59	79,64
H %.....	13,4	13,28

La description qui précède s'applique à l'acide mélissique obtenu par la méthode à la chaux potassée que j'ai exposée dans le troisième Chapitre. Lorsque ce corps a été préparé sans avoir subi cette action, il possède bien le même point de fusion ainsi que ses éthers, mais il présente avec le précédent deux différences d'ordre secon-

daire que je crois devoir signaler. Il donne à l'analyse une proportion un peu plus forte de charbon, et quand il est solidifié il n'a pas une structure cristalline aussi nette. Je ne connais pas encore la cause de ces légères divergences.

Éther méthylique.

Il a été obtenu par cristallisations fractionnées du mélange de cérotate et de mélissate de méthyle dans l'éther ordinaire. Il possède le même aspect fortement nacré que l'éther cérotique correspondant. Il fond à 74°,5.

Éther éthylique.

Cet éther a été obtenu en partant de l'acide libre et en appliquant la méthode ordinaire. Son aspect est semblable à celui du cérotate d'éthyle. Sa solubilité est comparable à celle de l'acide libre, sauf pour l'éther ordinaire dans lequel il est plus soluble. Il fond à 73°.

CHAPITRE III.

ÉTHERS GLYCÉRIQUES.

Les acides cérotique et mélissique ont été toujours rencontrés dans la nature, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaisons avec les alcools monoatomiques. Au contraire, les homologues inférieurs et principalement les acides des graisses existent le plus souvent combinés à la glycérine, c'est-à-dire à un alcool polyatomique. Au point de vue de l'état naturel, les acides des cires se distinguent donc des acides des graisses. Comme toutes mes expériences tendaient à démontrer l'analogie complète des acides cérotique et mélissique avec les acides des graisses, j'ai été amené à préparer les éthers glycériques des deux acides que j'étudiais, afin de voir si cette différence d'état

naturel était réellement d'ordre chimique, ou bien, ce qui paraissait plus probable, si elle était simplement la conséquence de conditions physiologiques différentes.

Pour que la démonstration fût complète, j'ai fait réagir directement les deux acides sur la glycérine, suivant la méthode synthétique appliquée par M. Berthelot aux homologues inférieurs et plus particulièrement aux arachines (1).

Pour tous ces dérivés, j'ai opéré de même. Après avoir chauffé les deux corps en tubes scellés à une température et pendant un temps variables avec chaque éther, je débarrassais le produit obtenu de la glycérine en excès par lavage à l'eau et à l'alcool. Après l'avoir pulvérisé finement, je le mélangeais avec son poids de chaux éteinte et je chauffais le mélange pendant vingt minutes, à 100° pour l'acide cérotique (bain d'eau), à 106°-108° pour l'acide mélissique (bain salé). Bien que j'eusse vérifié à plusieurs reprises qu'à ces températures la combinaison entre les acides gras et la chaux éteinte se faisait facilement, même en l'absence d'éther, j'avais soin de pulvériser de nouveau le mélange et de le maintenir encore, pendant un quart d'heure, à la même température. L'extraction de l'éther glycérique mélangé aux sels de calcium était faite d'abord par l'éther bouillant; mais, comme ce liquide dissout assez péniblement les glycérides cérotique et mélissique, je la complétais par un ou deux traitements à la benzine cristallisable.

Le corps obtenu après cristallisation était soumis à une ébullition de quelques minutes avec de l'alcool éthylique à 95°, et la partie dissoute purifiée de nouveau par la chaux éteinte. L'emploi de toutes ces précautions diminuait un peu le rendement, mais il donnait toute certitude quant à la pureté des produits obtenus.

(1) BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLVII, p. 355.

L'éther était enfin soumis à des cristallisations dans la benzine, jusqu'à ce que le point de fusion fût constant.

I. — Glycérides cérotiques.

Monocérotine. — Cet éther a été obtenu en chauffant pendant dix heures, à 178°-180°, 10^{gr} d'acide cérotique avec poids égal de glycérine pure. Après refroidissement, le contenu du tube s'est séparé en deux couches. D'un côté la glycérine avec ses caractères primitifs (transparence, viscosité, etc.), et, d'autre part, une masse surnageante, à peine jaunâtre, beaucoup plus élastique que l'acide employé.

Après traitement et purification à la chaux éteinte, l'éther brut obtenu fond à 75°,5-77°. Par ébullition avec l'alcool et cristallisation dans la benzine, le point de fusion s'élève à 78° $\frac{3}{4}$.

La monocérotine est très légèrement soluble dans l'alcool bouillant, plus que la dicérotine. Plus soluble encore que la dicérotine dans l'éther bouillant, facilement soluble dans la benzine à chaud.

Elle cristallise de ce dissolvant en lamelles arrondies, formées d'aiguilles fines et longues, réunies en faisceaux serrés au milieu et divergents aux extrémités. Quand le produit est parfaitement pur, des faisceaux secondaires sont fixés aux deux bouts du faisceau central, constituant ainsi une arborescence très caractéristique.

Analyse élémentaire.

0^{gr},298 de matière ont fourni $\begin{cases} CO^2 = 0^{gr},816, \\ H^2O = 0^{gr},337. \end{cases}$

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^5\{(OH)^3, C^{36}H^{69}O^3$	Calculé pour $C^3H^5\{(OH)^1, C^{36}H^{71}O^3$
C °/₀....	74,67	73,68	74,04
H °/₀....	12,57	12,28	12,32

La monocérotine paraît donc mélangée d'un peu de dicérotine.

La quantité de monocérotine obtenue dans l'opération précédente étant assez faible, j'ai préparé aussi ce corps en faisant réagir la monochlorhydrine sur le cérotate d'argent, c'est-à-dire par double décomposition.

Le cérotate d'argent a été obtenu en mélangeant des solutions alcooliques bouillantes d'acide cérotique additionnées d'ammoniaque et d'azotate d'argent en excès. Le précipité de cérotate d'argent, recueilli par filtration à chaud, a été lavé à l'eau bouillante, tant que la liqueur précipitait par l'acide chlorhydrique.

J'ai obtenu les meilleurs résultats en chauffant à 180°, pendant dix heures, 1^{gr},50 de monochlorhydrine avec 5^{gr} de sel d'argent. La masse colorée en brun a été lavée à l'alcool froid pour enlever la monochlorhydrine en excès altérée. Soumise ensuite à la purification par la chaux éteinte, elle m'a fourni une monocérotine identique à celle obtenue par l'action directe des deux corps.

Dicérotine. — Le deuxième éther a été préparé en chauffant à 220°, pendant six heures, 8^{gr} de glycérine pure avec 8^{gr} d'acide cérotique parfaitement pur, fondant à 77°,5. Après refroidissement complet, le contenu du tube présente l'aspect et les caractères décrits pour la monocérotine.

On purifie et l'on extrait l'éther de la même manière.

Le produit obtenu par refroidissement des liqueurs fond à 79°,5. Il est à peu près insoluble dans l'alcool bouillant.

Après une ébullition de quelques minutes, celui-ci n'abandonne par refroidissement que quelques flocons à peine appréciables. Le point de fusion ne s'élève pas au-dessus de 79°,5 par de nouvelles cristallisations dans la benzine.

La dicérotine est peu soluble dans l'éther ordinaire, surtout à froid, facilement soluble dans la benzine chaude. Les cristaux obtenus avec ce dernier dissolvant ont un aspect arborescent. Ils sont formés d'aiguilles très nettes, souvent brisées, qui portent à leur tour d'autres aiguilles très nombreuses.

Analyse élémentaire.

$0^{gr},293$ de matière ont fourni $\begin{cases} CO^2 = 0^{gr},804, \\ H^2O = 0^{gr},336. \end{cases}$

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^4\begin{matrix}OH \\ \diagup\!\!\diagdown \\ (C^{26}H^{49}O^2)^2\end{matrix}$	Calculé pour $C^2H^4\begin{matrix}OH \\ \diagup\!\!\diagdown \\ (C^{26}H^{51}O^2)^2\end{matrix}$
C °/₀....	77,75	77,56	77,83
H °/₀....	12,74	12,68	12,73

Tricérotine. — Pour préparer cet éther par la méthode de M. Berthelot, on a fait réagir, pendant dix heures, $25^{gr},50$ d'acide cérotique sur $1^{gr},50$ de dicérotine. Les deux corps avaient été finement pulvérisés afin de rendre le mélange intime.

Après double purification à la chaux éteinte et cristallisation dans la benzine, le produit fond à 76°,5-77°. Les cristaux sont moins nets que pour la mono et la dicérotine. Ils sont formés de lamelles arrondies et minces contenant des aiguilles très fines.

Analyse élémentaire.

$0^{gr},277$ de matière ont fourni $\begin{cases} CO^2 = 0^{gr},803, \\ H^2O = 0^{gr},322. \end{cases}$

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^4(C^{26}H^{49}O^2)^3$.	Calculé pour $C^3H^4(C^{26}H^{51}O^2)^3$.
C °/₀....	79,06	79,06	79,28
H °/₀....	12,91	12,83	12,88

Un essai de préparation de ce corps par double décomposition, au moyen de la trichlorhydrine et du cérotate d'argent, ne m'a donné que de mauvais résultats. Les deux corps, chauffés pendant quatre heures à 130°-140°, n'ont pas réagi l'un sur l'autre.

Portés à 150°-160°, ils ont donné de l'acide cérotique mélangé d'un peu de glycéride monocérotique. Cette réaction secondaire paraît due à l'altération de la trichlorhydrine et à la mise en liberté d'acide chlorhydrique.

II. — Glycérides mélissiques.

Ces éthers ont été préparés comme les glycérides cérotiques. Mêmes proportions de glycérine et d'acide; mêmes températures. La purification et l'extraction ont été faites aussi de la même manière. Mais, comme l'acide mélissique paraissait se combiner péniblement à la chaux éteinte à la température de 100°, j'ai chauffé le ballon contenant le mélange finement pulvérisé dans l'eau salée (106°-108°).

A cette température, la purification a parfaitement réussi.

Monomélissine. — Même aspect et même solubilité que la *monocérotine*. Fond d'abord à 89°. Après lavage à l'alcool bouillant et cristallisation dans la benzine, le point de fusion s'élève à 91°,5-92°.

Analyse élémentaire.

$0^{gr},314$ de matière ont donné $\begin{cases} CO^2 = 0^{gr},875, \\ H^2O = 0^{gr},358. \end{cases}$

	Trouvé.	Calculé pour $C^{3}H^{4}\!\!\begin{matrix}(OH)^{3}\\ \diagdown\!\!\diagup\\ (C^{30}H^{59}O^{2})^{3}\end{matrix}$
C °/₀.....	75,99	75,3
H °/₀.....	12,66	12,54

Dimélissine. — Tous les caractères de la dicérotine se retrouvent dans ce glycéride.

Fond d'abord à 90°; après lavage à l'alcool et cristallisation dans la benzine, à 93°.

Analyse élémentaire.

$0^{gr},290$ de matière ont donné $\begin{cases} CO^{2} = 0^{gr},835, \\ H^{2}O = 0^{gr},339. \end{cases}$

	Trouvé.	Calculé pour $C^{3}H^{5}\!\!\begin{matrix}OH\\ \diagdown\!\!\diagup\\ (C^{30}H^{59}O^{2})^{2}\end{matrix}$
C °/₀.....	78,53	78,75
H °/₀.....	12,98	12,91

Trimélissine. — La remarque que j'ai déjà faite pour la *tricérotine* s'applique à la trimélissine.

Ce corps a une structure cristalline moins prononcée que la mono et la dimélissine.

Fond à 89°.

Analyse élémentaire.

$0^{gr},316$ de matière ont fourni $\begin{cases} CO^{2} = 0^{gr},920, \\ H^{2}O = 0^{gr},372. \end{cases}$

	Trouvé.	Calculé pour $C^{3}H^{5} \equiv (C^{30}H^{59}O^{2})^{3}$.
C °/₀.....	79,4	80,05
H °/₀.....	13,08	13,05

Ainsi, les éthers glycériques des acides cérotique et

mélissique peuvent être obtenus de la même manière et aussi facilement que ceux des acides gras inférieurs et particulièrement des acides des graisses. Ils possèdent des propriétés analogues, et ce n'est pas par des raisons d'ordre chimique qu'on peut expliquer leur non-existence à l'état naturel.

CHAPITRE IV.

CHLORURES ACIDES. AMIDES. NITRILES.

I. — Acide cérotique.

Chlorure de cérotyle. — Le chlorure acide a été préparé par la méthode ordinaire, c'est-à-dire en faisant réagir en proportions moléculaires le perchlorure de phosphore sur l'acide parfaitement desséché à la température du bain-marie.

$$R.COOH + PCl^5 = R.COCl + POCl^3 + HCl.$$

En admettant provisoirement la formule $C^{26}H^{52}O^2$, on doit employer 208 de perchlorure pour 396 d'acide.

20^{gr} d'acide cérotique parfaitement purs, desséchés avec soin et pulvérisés finement, sont placés avec 11^{gr} de PCl^5 dans un ballon de 400^{cc}. Ce ballon est en communication, par un flacon intermédiaire, avec une trompe aspirante permettant de faire le vide. Tout l'appareil est desséché avec grand soin, et un tube contenant de la ponce sulfurique arrête l'humidité provenant de la trompe.

A froid, aucune réaction ne se produit, mais un léger échauffement suffit pour que l'acide chlorhydrique commence à se dégager. La réaction se continue alors d'elle-même. Au bout d'une demi-heure, elle commence à se ralentir et le ballon est porté à 100°. A cette température, la réaction se termine rapidement et l'oxychlorure de phosphore distille. Afin de débarrasser le produit d'un peu d'oxychlorure et surtout de perchlorure de phosphore

restant (ce produit ayant été employé en léger excès par rapport à la quantité théorique nécessaire), on porte pendant quelques minutes à la température de 150°-160°, en substituant au bain d'eau un bain de limaille de fer. Le liquide est versé immédiatement dans un flacon sec, où il se solidifie en une masse onctueuse blanche.

Le chlorure de cérotyle fond à 47°.

Il fume abondamment à l'air humide et se décompose immédiatement, par action de l'eau bouillante, en acide cérotique, fondant à 77°,5, et acide chlorhydrique.

Dosage du chlore. — Pour doser le chlore, on s'est contenté de chauffer à l'ébullition le chlorure acide avec de l'eau additionnée d'un excès d'ammoniaque aqueuse, pour éviter toute perte d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, la liqueur a été additionnée d'un léger excès d'acide azotique dilué et filtré. L'acide gras resté sur le filtre a été lavé avec soin, d'abord à l'eau froide, puis finalement à l'eau bouillante. L'acide chlorhydrique libre contenu dans la liqueur filtrée a été ensuite précipité par le nitrate d'argent, suivant la méthode ordinaire :

		Théorie pour	
		$C^{54}H^{109}OCl$.	$C^{54}H^{111}OCl$.
	gr		
Matière.....	1,008	»	»
AgCl.....	0,332	»	»
Cl pour 100..	8,15	8,86	8,56

Amide cérotique. — Cette amide a été obtenue en faisant réagir le chlorure acide sur l'ammoniaque aqueuse concentrée, suivant la méthode appliquée par M. Krafft à l'acide stéarique (1).

34gr d'acide cérotique ont été transformés d'abord en chlorure acide par la méthode que je viens d'exposer,

(1) KRAFFT, *Berichte der deutsch. ch. Gesellsch.*, t. XV, p. 1728.

mais en ayant soin de laisser dans le liquide l'oxychlorure de phosphore formé. On évite ainsi toute décomposition, même partielle, du chlorure acide, et la réaction sur l'ammoniaque est absolument complète. Le liquide chaud a été versé d'une certaine hauteur dans l'ammoniaque aqueuse (densité 0,890) en grand excès, qu'on agitait vivement sans interruption.

L'amide brute obtenue est une masse blanche, grenue, se divisant facilement dans l'eau froide, et qu'il est très facile de débarrasser de l'ammoniaque en excès par des lavages répétés à l'eau froide et finalement à l'eau bouillante. Elle fond à 106°. Pour la purifier, on s'est basé sur sa facile solubilité dans l'alcool bouillant et son insolubilité dans l'éther. La solution alcoolique chaude, additionnée d'un grand excès d'éther, fournit un précipité blanc, grenu, fondant après le deuxième traitement à 109°. De nouveaux traitements n'élèvent pas ce point de fusion.

La cérotamide est insoluble à froid dans les dissolvants organiques, facilement soluble à chaud dans l'alcool et la benzine, insoluble à chaud et à froid dans l'éther.

Elle cristallise par refroidissement des solutions alcoolique et benzénique en grains extrêmement petits, arrondis ou ovales, mamelonnés à la surface. Ces grains se déplacent dans le champ du microscope en roulant sur eux-mêmes. Ils sont formés d'aiguilles rayonnantes extrêmement nettes.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

		Théorie pour	
		$C^{26}H^{41}AzO$.	$C^{26}H^{43}AzO$
	gr		
Matière.....	0,999	»	»
Azote.....	0,0336	»	»
Az pour 100..	3,37	3,67	3,5

Nitrile cérotique. — Le nitrile stéarique bouillant à 274°,5 dans le vide, il était facile de prévoir, par analogie, que la température d'ébullition du nitrile cérotique serait voisine de 330°. J'ai essayé cependant de préparer ce corps par distillation de l'amide cérotique sur la moitié de son poids d'anhydride phosphorique, suivant le procédé qui réussit parfaitement pour les amides des acides gras moins élevés dans la série; mais le résultat a été négatif. Au-dessus de 300°, la masse s'est colorée, s'est décomposée partiellement et aucune distillation ne s'est produite.

Pour préparer ce corps, j'ai déshydraté l'amide correspondante à une température plus basse en employant poids égal d'anhydride phosphorique. Pour séparer le nitrile formé, je me basais sur son insolubilité dans l'eau. La déshydratation se fait très rapidement dès la température de 150°; mais, pour qu'elle soit absolument complète, il est nécessaire d'élever la température à 250° et de la maintenir pendant une heure. Après refroidissement complet, le mélange est lavé à l'eau froide et à l'eau bouillante pour séparer les composés oxygénés du phosphore. Le résidu desséché est repris par l'alcool et la solution filtrée à l'ébullition. La dissolution du nitrile est toujours incomplète; la partie insoluble est noire, visqueuse, et représente évidemment un produit d'altération.

La solution alcoolique est, au contraire, parfaitement incolore.

Il est très facile de vérifier que le nitrile préparé ne contient pas d'amide. Il suffit pour cela de verser la solution alcoolique dans l'éther ordinaire. L'amide est insoluble, le nitrile y est très soluble, même à froid. Cette vérification pourrait servir en même temps de séparation, si la déshydratation avait été incomplète.

Le cérotonitrile est blanc, floconneux, très léger. Il fond à 58° et cristallise de l'alcool en longues aiguilles très

fines, souvent recourbées et simulant alors des plaques dont elles dessineraient les bords. L'aspect de ces cristaux est absolument différent de celui des cristaux d'amide.

Le nitrile cérotique est très soluble dans tous les dissolvants organiques. Il se dissout facilement *à froid*, dans la benzine et l'éther ordinaire. Cette dissolution se produit même, quoique plus difficilement, avec l'éther de pétrole. C'est, de tous les dérivés de l'acide cérotique, celui dont la solubilité est la plus grande.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

		Théorie pour	
		$C^{26}H^{49}Az$.	$C^{26}H^{51}Az$.
Matière.....	gr 0,625	»	»
Azote.....	0,0224	»	»
Az pour 100...	3,58	3,85	3,71

II. — Acide mélissique.

Chlorure acide. — Il a été obtenu par la même méthode que le chlorure cérotique, en se basant sur l'équation

$$\underbrace{C^{29}H^{59}.CO^2H}_{452} + \underbrace{PCl^5}_{208} = C^{29}H^{59}.COCl + POCl^3 + HCl.$$

J'ai fait réagir 3gr de perchlorure de phosphore sur 6gr d'acide desséché et pulvérisé grossièrement (à cause de la petite quantité de matière, j'ai employé un léger excès de chlorure).

L'appareil employé ici était identique à celui qui a été décrit pour le chlorure de cérotyle.

L'opération a été conduite de même. La seule particularité qui mérite d'être signalée, c'est que la réaction n'a commencé qu'à une température plus élevée, au moment où l'acide a commencé à fondre.

Le chlorure de mélissyle est un corps solide blanc, non cassant, fumant abondamment à l'air. L'eau le décompose facilement, mais à froid la décomposition est lente et superficielle, tandis qu'à l'ébullition, elle est complète et rapide. Il fond à 60°.

Dosage du chlore par la méthode indiquée pour le chlorure de cérotyle.

		Théorie pour $C^{30}H^{59}OCl$.
	gr	
Matière.....	1,066	»
AgCl.....	0,314	»
Cl °/₀.....	7,29	7,54

Amide. — Cette amide a été obtenue aussi par l'action du chlorure acide sur l'ammoniaque aqueuse concentrée.

Cette amide devant servir en partie à préparer le nitrile par déshydratation, j'ai employé 25gr d'acide mélissique que j'ai transformé d'abord en chlorure acide en faisant agir sur lui 14gr de perchlorure de phosphore à la température du bain-marie.

Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a eu cessé, j'ai versé goutte à goutte le liquide chaud dans de l'ammoniaque de densité 0,920.

$$C^{29}H^{59}.COCl + 2AzH^3 = C^{29}H^{59}.CO.AzH^2 + HCl.AzH^3.$$

Le produit brut obtenu fond à 110° et présente les caractères de l'amide cérotique. La purification a été faite par la méthode indiquée pour ce dernier corps. L'amide purifiée fond à 116°. Elle présente les caractères de solubilité et de cristallisation de l'amide cérotique.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

		Théorie pour $C^{30}H^{61}AzO$
	gr	
Matière.....	0,602	»
Azote.....	0,0182	»
Az °/₀.....	3,02	3,10

La méthode de Krafft s'applique donc parfaitement aux acides cérotique et mélissique. Les amides brutes obtenues sont presque pures et la purification a pour seul résultat d'élever le point de fusion de quelques degrés.

Nitrile. — Ce dérivé a été obtenu exactement par le même procédé que le nitrile cérotique, c'est-à-dire en chauffant l'amide pendant une heure avec la moitié de son poids d'anhydride phosphorique.

Le résidu lavé à l'eau, puis traité par l'alcool, m'a fourni une solution limpide, incolore du nitrile. La purification peut être faite par l'alcool et l'éther, comme pour le dérivé cérotique, mais il vaut mieux broyer les cristaux formés par refroidissement de l'alcool avec de la benzine froide. La purification est complète dès le premier traitement. En effet, le nitrile mélissique est très soluble à froid dans la benzine, tandis que l'amide y est insoluble. Le nitrile mélissique est un corps solide, blanc, fondant à 70°. Sa solubilité est comparable à celle du nitrile cérotique. Il cristallise de même.

Dosage de l'azote.

		Théorie pour $C^{30}H^{59}Az$.
	gr	
Matière.....	0,648	»
Azote	0,0203	»
Az °/₀.....	3,13	3,22

CHAPITRE V.

CARBURE SATURÉ DÉRIVÉ DE L'ACIDE CÉROTIQUE. DISCUSSION GÉNÉRALE.

Le poids moléculaire de l'acide cérotique est voisin de 400, et celui de l'acide mélissique égal à 452. La fixation, par les méthodes chimiques, de poids moléculaires aussi élevés, présente beaucoup de difficultés, car les écarts entre les nombres, correspondant à deux acides homologues

voisins, ne dépassent pas le plus souvent les erreurs d'expérience. On ne saurait donc, pour cette détermination, s'entourer de trop de précautions.

Pour l'acide mélissique, le problème était relativement facile à résoudre. En effet, j'avais montré que l'acide mélissique libre était identique avec l'acide mélissique obtenu en oxydant l'alcool myricique de la cire d'abeilles par la chaux potassée. En outre, en me basant sur les points de fusion des acides libres et des éthers méthylique et éthylique, j'étais arrivé à la même conclusion pour les acides mélissiques préparés en partant de la cire de Carnauba et de la cire de gomme laque. Toutes les difficultés se résumaient donc en cette question : la formule $C^{30}H^{60}O^2$, admise par les auteurs pour l'acide extrait de la cire de Carnauba, est-elle applicable à l'acide mélissique de la cire d'abeilles? Les analyses de l'acide libre, des éthers et de nombreux dérivés me permettent d'y répondre affirmativement.

Pour l'acide cérotique, il était facile de prévoir que la formule $C^{27}H^{54}O^2$, admise par Brodie, serait trop élevée. En effet, puisque j'avais retiré du produit obtenu par ce savant une grande quantité d'acide homologue de formule $C^{30}H^{60}O^2$, il était évident que le deuxième acide défini existant dans ce mélange, le vrai acide cérotique, devait avoir un poids moléculaire plus faible que celui qu'on lui avait attribué. C'est ce que l'expérience a vérifié. Les nombres trouvés en analysant l'acide libre, les éthers, les sels de baryum et d'argent et huit dérivés, ne s'approchent nullement de ceux qu'on calcule au moyen de cette formule. Elle doit être définitivement rejetée. Il est moins facile de choisir entre les formules $C^{25}H^{50}O^2$ et $C^{26}H^{52}O^2$. Il est certain cependant que le plus grand nombre des dosages concordent mieux avec la première de ces formules qu'avec la seconde, et c'est afin d'apporter une nouvelle preuve en sa faveur que j'ai préparé le carbure saturé,

afin de le comparer à ceux que M. Krafft (1) a obtenus en partant soit des acétones d'acides plus simples, tels que les acides laurique et myristique, soit des acides eux-mêmes et dont la composition est solidement établie.

Pour préparer le carbure saturé correspondant à l'acide cérotique, j'ai suivi la méthode de Krafft (*loc. cit.*) : action de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge sur l'acide libre à 210°-240°.

Je partage 12^{gr} d'acide, parfaitement sec, dans quatre tubes et j'ajoute à chacun d'eux 12^{gr} d'acide iodhydrique de densité 1,7 et 1^{gr} de phosphore rouge. Ces tubes, scellés avec soin, sont maintenus à 225° pendant cinq heures. Après refroidissement complet, les tubes sont ouverts avec précaution et leur contenu est additionné de 1^{gr} de phosphore rouge, puis chauffé de nouveau pendant le même temps et à la même température. La matière obtenue, lavée à l'eau et à la potasse chaude, est pulvérisée et mélangée avec un excès de chaux éteinte. Le mélange est chauffé pendant une heure à la température du bain-marie, puis, après pulvérisation, soumis encore à la même action. Le carbure est extrait par plusieurs traitements à l'éther. Les solutions éthérées, débarrassées par filtration d'un faible précipité peu net, formé par refroidissement, fournissent le carbure par évaporation. Ce corps est parfaitement blanc et fond à 53°-53°,5. De nouvelles cristallisations dans l'éther n'élèvent pas ce point de fusion au delà de 54°, même pour les premiers cristaux.

Facilement soluble à froid dans l'éther et la benzine, il paraît insoluble dans l'alcool, même bouillant. Il ne retient pas trace de matière minérale. Après fusion et solidification, il présente l'aspect de la paraffine.

La chaux éteinte a retenu un produit acide qui, mis en

(1) KRAFFT, *Berichte der deutsch. ch. Gesellsch.*, t. XV, p. 1687 et 1711.

liberté, fond à 95° et est nettement différent, par ses propriétés, de l'acide cérotique qui avait servi à l'expérience et qui fondait exactement à 77°, 5. Cet acide donne avec la potasse une solution très savonneuse. Je ne l'ai pas étudié particulièrement, mais sa formation vient confirmer la remarque que Krafft a faite pour les acides plus inférieurs : c'est que l'action de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge produit en même temps que le carbure, un acide à point de fusion plus élevé que l'acide primitif.

L'étude des produits d'oxydation formés par les acides cérotique et mélissique, l'analogie entre leurs dérivés et ceux des acides des graisses (nous reviendrons plus loin sur cette analogie) nous permettant d'affirmer que ces deux acides font partie de la série des acides gras normaux, il est évident que le carbure saturé que j'ai décrit et dont la formule est $C^{25}H^{52}$ ou $C^{26}H^{54}$ pouvait être comparé aux carbures en C^nH^{2n+2} très élevés que Krafft avait obtenus. Ces corps sont (en ne citant que les plus rapprochés) :

Icosane.....	$C^{20}H^{42}$	fondant à :	36°,7
Docosane.....	$C^{22}H^{46}$	»	44,4
Tricosane.....	$C^{23}H^{48}$	»	47,7
Tétraçosane.....	$C^{24}H^{50}$	»	51,1
Heptacosane.....	$C^{27}H^{56}$	»	59,5

Si l'on compare ces différents carbures, on voit que le point de fusion s'élève régulièrement de 3° à peu près en passant d'un homologue à l'homologue supérieur. Or le carbure que j'ai obtenu fond à 53°,5-54°; la différence avec le point de fusion de $C^{24}H^{50}$ est au maximum de 2°,9, c'est-à-dire égale au tiers de l'écart entre $C^{24}H^{50}$ et $C^{27}H^{56}$. Son point de fusion correspond donc exactement au point de fusion qu'aurait le carbure $C^{25}H^{52}$ de cette série.

Je pourrais ajouter encore que cet acide cérotique, avec sa formule $C^{25}H^{50}O^2$ et son point de fusion 77°, 5, rentre

très bien dans la loi de Baeyer (1) sur les variations des points de fusion dans les séries organiques :

« Dans les séries homologues, de combinaisons possédant la même constitution, le point de fusion des termes à nombre impair d'atomes de carbone est, relativement, plus bas que dans les termes à nombre pair. »

Cette loi, appliquée aux acides gras, conduit au Tableau suivant :

Noms.	Formules.	Points de fusion des corps possédant un nombre d'atomes de carbone impair.	pair.
		°	°
Acide œnanthylique....	$C^7H^{14}O^2$	10,5	
» caprylique.....	$C^8H^{16}O^2$		16,5
» pélargonique....	$C^9H^{18}O^2$	12,5	
» caprique.....	$C^{10}H^{20}O^2$		30
» undécylique.....	$C^{11}H^{22}O^2$	28,5	
» laurique.....	$C^{12}H^{24}O^2$		43,5
» tridécylique.....	$C^{13}H^{26}O^2$	40,5	
» myristique.....	$C^{14}H^{28}O^2$		53,8
» pentadécylique..	$C^{15}H^{30}O^2$	51	
» palmitique.....	$C^{16}H^{32}O^2$		62
» margarique.....	$C^{17}H^{34}O^2$	59,9	
» stéarique.....	$C^{18}H^{36}O^2$		69,5
» nondécylique....	$C^{19}H^{38}O^2$	66,5	
» arachique.....	$C^{20}H^{40}O^2$		75
» médullique.....	$C^{21}H^{42}O^2$	72,5	
» béhénique.....	$C^{22}H^{44}O^2$		76,6
» lignocérique.....	$C^{24}H^{48}O^2$		80,5
» hyénique.....	$C^{25}H^{50}O^2$	77,5	
» cérotique.....	»	77,5	
» mélissique.....	$C^{30}H^{60}O^2$		90

Bien avant Baeyer, M. E. Jungfleisch (2) avait signalé

(1) Baeyer, *Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. X, p. 1286.
(2) E. Jungfleisch, Thèses de la Faculté des Sciences de Paris, p. 147; 1868.

des variations analogues dans les points de fusion, en étudiant les dérivés de substitution de la benzine : « Les composés résultant du remplacement d'un nombre impair d'atomes d'hydrogène étant relativement beaucoup plus fusibles que ceux résultant du remplacement d'un nombre pair. »

Sans attacher trop d'importance à cette concordance, il est certain qu'elle vient confirmer encore la formule $C^{21}H^{50}O^2$ et c'est à elle que je m'arrêterai.

Mais je n'ai pas l'intention d'en rester là. Je pense que les places occupées par les acides cérotique et mélissique, dans la série des acides gras, ne seront fixées définitivement que lorsque, par des simplifications successives de la molécule, on aura transformé l'acide mélissique en acide cérotique et celui-ci en acide stéarique.

C'est en somme un travail analogue à celui qui a permis à M. Krafft (¹) de décrire tous les acides compris entre les acides stéarique et nonylique, que je compte entreprendre. En raison des difficultés, de l'impossibilité même que l'on éprouve pour distiller dans le vide les corps de poids moléculaire aussi élevé, il est probable que la méthode de Krafft (oxydation des méthylkétones par le mélange chromique) ne sera pas applicable.

J'ai déjà quelques résultats qui me permettent d'espérer que je réussirai, en soumettant les acides alcools à l'action des oxydants.

L'étude des dérivés de substitution, qui forme la troisième Partie de ce Travail, vient confirmer les conclusions de ce Chapitre au sujet des formules des acides cérotique et mélissique.

(¹) KRAFFT, *Berichte der deutsch. ch. Gesellsch.*, t. XV, p. 1687.

TROISIÈME PARTIE.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION.

CHAPITRE I.

DÉRIVÉS BROMÉS.

I. — Acide cérotique.

A. *Acide monobromé,* $C^{23}H^{47}.CHBr.COOH$. — M. C. Hell (1) a préparé les dérivés monobromés des acides myristique, palmitique et stéarique, en faisant réagir sur ces acides le brome sec en présence du phosphore rouge. La réaction est complète à la température du bain-marie. Elle a lieu d'après l'équation suivante :

$$3(R.CH^2.COOH)+P+11Br=3(R.CHBr.COBr)+PO^3H+5HBr.$$

Cette équation, appliquée à l'acide cérotique, conduit aux proportions suivantes :

Acide.....	1146 (en admettant la formule $C^{23}H^{50}O^2$)
Phosphore..	31
Brome	880

La bromuration ayant porté sur 50^{gr} d'acide, j'ai employé $1^{gr},50$ de phosphore rouge et $12^{cc},5$ de brome sec.

L'acide est réduit en poudre fine. Le phosphore rouge,

(1) C. Hell et Twerdomedoff, *Berichte der deutsch. ch. Ges.*, t. XXII, p. 1746.

C. Hell et Jordanoff, *Berichte der deutsch. ch. Ges.*, t. XXIV, p. 938.

C. Hell et Sadomsky, *Berichte der deutsch. ch. Ges.*, t. XXIV, p. 2390.

lavé à l'eau jusqu'à disparition de toute acidité, puis desséché à l'étuve, est soigneusement mélangé à l'acide gras. Enfin le brome est agité pendant plusieurs jours avec l'acide sulfurique pur.

L'appareil se compose d'un ballon de 3^{lit} sec, dans lequel on place le mélange d'acides gras et de phosphore. Ce ballon est surmonté d'un réfrigérant ascendant à large tube intérieur et d'une ampoule à robinet contenant le brome. Le tout est luté au plâtre. Le ballon, placé dans une grande capsule métallique contenant de l'eau, peut être porté à la température de 100°.

On fait d'abord couler goutte à goutte une partie du brome. Chaque goutte, en arrivant sur le mélange, produit une étincelle; aussi est-il nécessaire d'opérer lentement. Quand on a ainsi introduit un tiers du brome, on chauffe doucement. Le dégagement d'acide bromhydrique commence alors et se continue tout le temps de l'opération avec la plus grande régularité, au fur et à mesure que l'on ajoute le brome. Quand la totalité du réactif a été versée et que le contenu du ballon commence à se décolorer, ce qui indique que le brome est fixé entièrement par le phosphore, on porte la température du ballon à 100°, et l'on maintient cette température jusqu'à cessation complète du dégagement d'acide bromhydrique. Cette précaution est importante, car l'acide non transformé est difficile à séparer de l'acide bromé. En opérant comme je viens de l'indiquer, la perte de brome est insignifiante.

Le liquide brun foncé obtenu est versé dans 3^{lit} d'eau froide, dans laquelle il se solidifie en une masse molle de couleur jaune orangé. Cette masse est lavée avec de l'eau bouillante jusqu'à disparition de toute acidité. Pendant ces lavages, une assez grande quantité d'eau est absorbée et la consistance du produit devient très molle (beurre); sa couleur, jaune paille. Il cède beaucoup d'eau par expression dans du papier à filtrer. Pour séparer cette

eau, on fait une dissolution dans l'éther de pétrole bouillant, on décante la solution et on la filtre à chaud. Par refroidissement, l'acide cérotique bromé cristallise avec la plus grande facilité. On répète ces cristallisations dans l'éther de pétrole jusqu'à ce que le point de fusion ne varie plus. Six cristallisations sont nécessaires. Fusion, 65°-66°. Solidification, 62°-63°.

Les dosages du brome au moyen de la chaux vive m'ont donné les résultats suivants :

	Matière.	Bromure d'argent.	Brome pour 100.
Premier dosage.....	$0^{gr},708$	$0^{gr},263$	15,8
Deuxième dosage.....	$0^{gr},773$	$0^{gr},290$	15,96

Cet acide bromé est soluble à chaud dans les dissolvants ordinaires des substances à poids moléculaire très élevé. Avec l'alcool le précipité obtenu est gélatineux. Avec un mélange d'éther de pétrole et d'éther ordinaire les résultats obtenus sont meilleurs. Les cristaux sont hémisphériques; la surface convexe est parsemée de fines aiguilles très brillantes, et la surface plane, en contact avec le verre, montre que ces petites masses, de la grosseur d'un petit pois, sont formées de belles aiguilles brillantes rayonnant autour d'un centre. Couleur blanche légèrement laiteuse.

Mais le dissolvant le plus avantageux est la benzine cristallisable. La solubilité étant assez grande, la cristallisation a lieu lentement par évaporation. Après trois cristallisations, les cristaux sont réunis en grandes masses mamelonnées, parfaitement blanches et très légères. Le point de fusion s'est élevé à 66°,5.

Dosage du brome.

		Calculé pour	
		$C^{34}H^{69}BrO^{4}$.	$C^{36}H^{71}BrO^{4}$.
	gr		
Matière.....	0,560	»	»
Bromure d'argent.	0,215	»	»
Brome pour 100...	16,33	17,35	16,84

Les nombres obtenus sont un peu faibles par rapport aux nombres théoriques calculés au moyen des deux formules indiquées. Cet écart est dû surtout à ce que l'acide cérotique, qui a servi à la préparation que je viens de décrire, résultait d'une première application de la méthode de séparation à l'alcool méthylique et n'était pas absolument exempt d'acide mélissique.

Les premiers résultats concernant ce produit de substitution bromé, le premier dérivé que j'ai préparé, ont été publiés dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3e série, t. VII, p. 111.

Action de la chaleur. — L'acide monobromé résiste mieux à l'action de la chaleur que les autres dérivés de l'acide cérotique. Jusqu'à 200°, la décomposition est nulle. Entre 200° et 220°, le produit se colore sans qu'il y ait un dégagement gazeux manifeste. Ce dégagement gazeux a lieu régulièrement entre 220° et 250°.

Éther éthylique de l'acide cérotique monobromé, $C^{23}H^{47}.CHBr.COOC^2H^5$. — 5gr d'acide bromé, fondant à 66°,5, ont été dissous à chaud dans 150cc d'alcool éthylique à 95°, additionné de 7gr,50 d'acide sulfurique pur. Après 3 heures d'ébullition, l'éthérification est complète. Les cristaux, obtenus par refroidissement, sont débarrassés de l'excès d'acides par traitement à la chaux éteinte.

Le bromocérotate d'éthyle est plus soluble dans l'alcool que l'acide cérotique et son dérivé monobromé. Il cristallise très facilement de ce dissolvant en aiguilles très légères, feutrées, parfaitement blanches, occupant la totalité du liquide. Fusion 46°,5. Ce point de fusion ne varie pas après cristallisation dans l'éther ordinaire.

B. *Acide bibromé,* $C^{25}H^{48}Br^2O^2$. — Les dérivés bibromés des acides gras ont été obtenus généralement par fixation de deux atomes de brome sur les acides monobasiques non saturés isologues. Je me suis demandé si la

méthode de M. C. Hell, qui conduit si facilement au dérivé monobromé, ne permettait pas le remplacement d'un deuxième atome d'hydrogène par un deuxième atome de brome.

Pour cela j'ai préparé d'abord de l'acide bromocérotique par la méthode précédente, en me servant cette fois d'acide cérotique absolument pur d'acide mélissique. Le produit obtenu fondait encore à 66°,5.

Pour obtenir le dérivé bibromé, j'ai ajouté à 7^{gr} d'acide bromé fondu $0^{gr},25$ de phosphore rouge lavé et desséché et j'ai agité pendant le refroidissement afin de maintenir un contact intime entre les deux corps. Ce mélange a été additionné goutte à goutte de $7^{gr},50$ de brome sec. La proportion des réactifs employés ici est supérieure à celle indiquée par la théorie pour la transformation totale.

L'appareil avait été desséché avec grand soin et le ballon contenant le mélange était séparé de l'atmosphère par une éprouvette contenant de la soude caustique en morceaux. Aucune trace d'humidité ne pouvait donc arriver au contact des substances réagissantes. Le dégagement d'acide bromhydrique a été très net.

Après disparition complète du brome (12 heures) et refroidissement, le produit de la réaction est lavé à l'eau : la masse absorbe beaucoup d'eau, prend une consistance molle et une couleur jaunâtre.

Pour séparer cette eau, on reprend par la benzine et l'on filtre la solution à chaud. Par refroidissement, on obtient une belle cristallisation d'acide monobromé parfaitement blanc; mais cet acide fond maintenant à 67°. La partie moyenne de la cristallisation, soumise à cinq cristallisations dans la benzine, conserve ce point de fusion.

Dosage du brome.

		Théorie pour	
		$C^{25}H^{49}BrO^2$.	$C^{26}H^{51}BrO^2$.
Matière	gr 0,650	»	»
Bromure d'argent.	0,263	»	»
Brome pour 100...	17,22	17,35	16,84

Le chiffre obtenu concorde maintenant très bien avec la formule $C^{25}H^{49}BrO^2$.

Cet acide monobromé ayant subi une deuxième action fond à un demi-degré au-dessus de celui que j'ai déjà décrit. Peut-on en déduire que des traces d'acide gras avaient échappé à la première bromuration?

Les eaux mères benzéniques retiennent le dérivé bibromé, qu'on obtient facilement à l'état de pureté par des concentrations successives. Il forme une masse jaune rougeâtre assez consistante à la température ordinaire, fondant vers 30°. Sa solubilité dans la benzine est très grande, ce qui ne permet pas de l'obtenir à l'état cristallisé, mais rend la séparation avec l'acide monobromé très facile.

Dosage du brome.

		Théorie pour	
		$C^{25}H^{48}Br^2O^2$.	$C^{26}H^{50}Br^2O^2$.
Matière	gr 0,516	»	»
Bromure d'argent.	0,357	»	»
Brome pour 100...	29,4	29,63	28,88

Les nombres trouvés concordent parfaitement avec la formule $C^{25}H^{48}Br^2O^2$.

2° Acide mélissique.

A. *Dérivé monobromé* $C^{28}H^{57}.CHBr.COOH$. — Pour préparer ce corps, on a suivi la méthode décrite pour l'a-

cide bromocérotique, mais en changeant les proportions des substances réagissantes.

	gr
Acide mélissique fusible à 90°.....	20
Phosphore rouge lavé et séché....	0,45
Brome sec	12,60

Le produit obtenu est de couleur brune, il se solidifie par refroidissement. Versé dans l'eau froide, il se prend en une masse solide, cassante, de couleur brun chocolat. Pendant les lavages à l'eau bouillante, la masse absorbe moins d'eau que l'acide bromocérotique. On la dissout dans la benzine chaude, que l'on filtre, après décantation, dans un entonnoir chauffé à la vapeur. Par refroidissement, l'acide bromomélissique se dépose en petits grains brillants formés d'aiguilles rayonnantes. L'aspect de ces cristaux est semblable à celui de l'acide bromocérotique. La grosseur seule diffère, ceux de l'acide bromomélissique étant plus petits. Cette différence de grosseur est due simplement à ce que la solubilité de l'acide bromomélissique dans la benzine est trop faible pour qu'on puisse le faire cristalliser par évaporation.

Dès la première cristallisation, l'acide bromé fond à 79°,5. Quatre cristallisations dans la benzine ne changent pas ce point de fusion. Il en est de même pour l'éther.

Dosage du brome.

	gr	Théorie pour $C^{30}H^{41}BrO^{2}$.
Matière	0,6685	»
Bromure d'argent...	0,232	»
Brome pour 100.....	14,76	15,06

Dans une première opération, j'avais obtenu un acide bromomélissique fondant à 76°-77°. Ce résultat préliminaire a été publié dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3e série, t. VII, p. 83.

Les dosages de brome m'ont montré depuis que ce produit contenait encore de l'acide mélissique non transformé.

Éther éthylique de l'acide mélissique monobromé $C^{28}H^{57}CHBr.COOC^2H^5$. *Préparation.* — On chauffe pendant trois heures 1^{gr} d'acide fondant à 79°,5 avec 100^{cc} d'alcool absolu additionné de 5^{gr} d'acide sulfurique pur.

Après refroidissement complet, on reçoit l'éther sur un filtre et l'on essore. Puis on redissout dans 100^{cc} d'alcool absolu; on ajoute un peu de chaux éteinte et, après un quart d'heure d'ébullition, on filtre la solution bouillante.

L'éther cristallisé par refroidissement se présente en aiguilles très légères, très longues, indépendantes les unes des autres, fondant à 65°.

B. *Dérivé bibromé* $C^{30}H^{58}Br^2O^2$. — Pour le préparer, j'ai soumis à une nouvelle bromuration l'acide mélissique incomplètement transformé que je viens de signaler. Les proportions de brome et de phosphore employées étaient les mêmes que dans l'opération précédente. On a chauffé à 100° jusqu'à cessation du dégagement d'acide bromhydrique. Tout le brome a réagi. Le produit, lavé à l'eau et cristallisé dans la benzine, m'a fourni une cristallisation d'acide monobromé avec ses caractères ordinaires. L'eau mère benzénique retenait le dérivé plus bromé très soluble dans le dissolvant. Cette solubilité est telle qu'il suffit d'ajouter trois ou quatre fois son poids de benzine pour avoir une dissolution complète.

Par évaporation complète du dissolvant, j'ai obtenu une masse jaunâtre, assez dure, non cassante, très soluble dans les dissolvants, fondant à 47°.

Dosage du brome.

		Théorie pour $C^{30}H^{41}Br^{3}O^{2}$.
	gr	
Matière	0,368	»
Bromure d'argent...	0,216	»
Brome pour 100.....	24,98	26,2

Il est très facile de séparer l'acide bibromé de l'acide monobromé. Au contraire, il m'a été impossible de séparer l'acide mélissique non transformé de l'acide monobromé. Ceci montre qu'il est indispensable de chauffer le mélange d'acide, de phosphore et de brome jusqu'à cessation complète de dégagement d'acide bromhydrique afin de transformer la totalité de l'acide gras en acide bromé.

Conclusions. — 1° La méthode de C. Hell s'applique parfaitement aux acides cérotique et mélissique; mais, étant données les difficultés que l'on éprouve pour séparer les acides non transformés, il est nécessaire de continuer l'action jusqu'à cessation *complète* de dégagement d'acide bromhydrique. Il n'est même pas inutile de soumettre le produit obtenu à une nouvelle bromuration peu prolongée; la petite quantité de dérivé bibromé, formé dans cette seconde action, étant très facile à séparer de la masse totale.

2° Elle m'a permis aussi de préparer les dérivés de substitution bibromés. Le remplacement du deuxième atome d'hydrogène a lieu plus péniblement que pour le premier, et la transformation n'est que partielle à la température du bain-marie. Ces corps bibromés avaient été obtenus jusqu'ici par addition, en partant des acides incomplets correspondants, sauf cependant pour certains termes très inférieurs de la série.

CHAPITRE II.

ACIDES ALCOOLS ET ACIDES AMINES.

1° Acide oxycérotique $C^{25}H^{47}.CHOH.COOH$.

Cet acide alcool a été préparé par deux méthodes différentes :

A. *Par l'acide bromocérotique et la soude alcoolique*

$$R.CHBr.CO^2H + NaOH = NaBr + R.CHOH.CO^2H.$$

On prend 6^{gr} d'acide bromé qu'on dissout dans 300^{cc} d'alcool à 95°. La solution est additionnée de soude caustique en excès.

La solution alcoolique transparente est maintenue pendant trente heures à la température d'ébullition. A ce moment, la transformation de l'acide bromé en acide alcool est à peu près complète.

La liqueur restée transparente abandonne, par refroidissement, un précipité blanc qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'alcool. C'est de l'oxycérotate de sodium qui, essoré et desséché, est décomposé ensuite par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$. L'acide alcool, mis en liberté, absorbe de l'eau comme l'acide bromé correspondant. Il se présente alors sous l'aspect d'une masse molle, pâteuse, opaque même à 100°, qu'on lave avec soin, afin de la débarrasser de l'acide sulfurique qui a servi à la décomposition.

Pour séparer l'eau qu'elle retient, on la traite par l'éther de pétrole et cette solution, filtrée à chaud, abandonne, par refroidissement, des cristaux fondant à 76°-77°. Par cristallisation dans l'éther de pétrole et finalement dans l'alcool, on obtient un produit parfaitement blanc, dont le point de fusion s'est élevé à 86°,5 ; absolument exempt de brome. Très soluble dans l'alcool chaud, d'où

il se précipite, par refroidissement, en flocons à contours nets. A un fort grossissement, ces flocons se montrent formés de fines aiguilles rayonnantes.

Bien que l'éther de pétrole et l'alcool permettent de purifier l'acide oxycérotique, il est préférable, ainsi que je l'ai reconnu dans une deuxième opération, portant sur 15^{gr} d'acide bromé, de se servir de la benzine cristallisable. Dès la première cristallisation, on obtient l'acide alcool pur. L'acide cérotique monobromé est, en effet, facilement soluble à froid dans ce dissolvant, tandis que l'acide oxycérotique se précipite par refroidissement, même quand la solution est étendue, en lamelles formées d'aiguilles microscopiques.

Dans cette action de la soude alcoolique sur l'acide bromé, il ne s'est pas formé de composé incomplètement saturé.

B. *Par action de l'acétate de plomb sur le bromocérotate d'éthyle et saponification de l'acétocérotate d'éthyle formé.*

a. Préparation du bromocérotate d'éthyle. — Pour obtenir cet éther, j'ai suivi la méthode décrite (p. 221), puis ce corps a été soumis à l'action de l'acétate de plomb en solution alcoolique.

b. Transformation en acétocérotate d'éthyle

$$2(R.CHBr.CO^2C^2H^5) + (C^2H^3O^2)^2Pb = 2(R.CH.C^2H^3O^2.CO^2C^2H^5) + PbBr^2.$$

L'éther bromocérotique est dissous dans 200^{cc} d'alcool et la dissolution additionnée de 5^{gr} d'acétate de plomb en solution alcoolique. Le mélange est d'abord parfaitement limpide, mais, après trois heures d'ébullition, il se forme, sur les parois du ballon, un dépôt finement granulé, de bromure de plomb pur. On maintient l'ébullition jusqu'à ce que ce dépôt n'augmente plus; en tout dix heures.

Par refroidissement de l'alcool filtré, l'acétocérotate

d'éthyle se précipite en petites écailles légères, blanches. Par lavages à l'alcool et cristallisation dans l'éther, on le débarrasse de l'excès d'acétate de plomb. Point de fusion 57°-58°.

c. Saponification de l'éther acétique de l'acide oxycérotique

$$R - CH\,C^2H^3O^2 - CO^2C^2H^5 + KOH = R - CH\,OH - CO^2C^2H^5 + C^2H^3KO^2.$$

L'acétocérotate d'éthyle est dissous dans 200^{cc} d'alcool chaud, contenant 5^{gr} de potasse pure. On fait bouillir une demi-heure et on laisse refroidir.

Le précipité qui se forme est blanc et se dépose facilement au fond du liquide. Après m'être assuré que la saponification était complète, j'ai recueilli le sel de potasse sur un filtre et je l'ai fait cristalliser de nouveau dans l'alcool. Il est en petites masses formées de lamelles à bords irréguliers et à structure cristalline.

Ce sel de potasse se gonfle d'abord considérablement en présence de l'eau bouillante, dans laquelle il se dissout ensuite, en donnant un liquide transparent, très visqueux. On le décompose par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$. L'acide oxycérotique, séparé à froid, se présente sous l'aspect d'une gelée épaisse, qui, par échauffement de la liqueur, se rétracte peu à peu en une masse blanche, opaque, ne fondant pas entièrement dans l'eau à 100°. Comme pour l'acide bromocérotique, elle retient une grande quantité d'eau, qu'on sépare par une dissolution dans l'éther.

Le produit brut cristallisé fond à 79°,5. On le purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole, dans l'alcool et finalement dans la benzine. Point de fusion 86°, 5.

C'est de l'acide oxycérotique identique avec celui que j'avais obtenu précédemment par l'action des alcalis caustiques en solution alcoolique.

Analyse élémentaire.

Matière..... $0^{gr},247$ $\left\{\begin{array}{l} CO^2 = 0^{gr},683, \\ H^2O = 0^{gr},2835. \end{array}\right.$

	Trouvé.	Calculé pour $C^{21}H^{16}O^3$.	Calculé pour $C^{20}H^{16}O^3$.
C °/₀.....	75,41	75,40	75,73
H °/₀.....	12,75	12,56	12,62

Sels. — Le sel de potassium vient d'être décrit. Les sels de baryum et de magnésium ont été obtenus en additionnant la solution alcoolique du sel de potassium d'acétate de baryum ou de magnésium.

Ce sont des précipités blancs floconneux se formant immédiatement dans la liqueur bouillante.

Action de la chaleur sur l'acide oxycérotique. — L'acide oxycérotique commence à se décomposer à la température de 150°, en donnant un corps gazeux, dont le dégagement devient régulier et rapide entre 170° et 180°. Le résidu de cette action est incolore et ne représente nullement un produit d'altération. Afin de reconnaître si le corps gazeux formé était de l'eau ou de l'acide carbonique, j'ai fait les expériences suivantes :

$0^{gr},970$ d'acide oxycérotique ont été chauffés dans un large tube à essai parfaitement sec, communiquant avec les tubes à absorption d'eau et d'acide carbonique qu'on emploie dans l'analyse élémentaire. Le tube à essai est chauffé dans un bain d'huile et l'on maintient, dans l'intérieur de l'appareil, une dépression de 10^{cm} d'eau, grâce à une trompe aspirante et à un tube en T.

Les premières bulles gazeuses indiquant un commencement de décomposition se sont formées à 150°, mais leur dégagement ne s'est régularisé qu'entre 170° et 180°. J'ai finalement porté la température à 200° et maintenu celle-ci jusqu'à cessation complète de la réaction. Après refroi-

dissement complet, j'ai fait passer dans l'appareil un courant d'air sec et pur d'acide carbonique, afin de recueillir tout le composé gazeux formé. L'augmentation de poids des tubes à potasse n'a été que de 3^{mgr}, ce qui est négligeable, tandis que pour le tube à ponce sulfurique, elle a été de 22^{mgr}. Le corps formé est donc de l'eau. En admettant la formule $C^{25}H^{50}O^{3}$, la quantité recueillie correspond exactement à 1 molécule d'eau pour 2 molécules d'acide.

Le résidu de l'opération est incolore, très cassant et facile à pulvériser. Il fond à 76°-77°. Il est plus facilement soluble dans l'éther et la benzine, même à froid, que l'acide alcool correspondant. Le point de fusion ne varie pas après cristallisation dans l'éther. La petite quantité de matière restée dans les eaux mères fond à 75°. Ce résidu paraît donc homogène. Il ne fixe pas le brome en solution éthérée. Déjà vitreux et très cassant avant toute cristallisation, il le devient plus encore après cristallisation dans l'éther.

Il ne se dissout pas immédiatement dans une solution aqueuse étendue de potasse, mais, après une demi-heure d'ébullition, la dissolution est complète. La solution froide, additionnée d'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$, abandonne un précipité gélatineux semblable à de la silice séparée en solution étendue. Ce précipité s'agglomère par l'ébullition du liquide et donne une masse molle, blanche et opaque qui, dissoute dans la benzine chaude, fond à 86° et a l'aspect un peu gras et la consistance non cassante de l'acide oxycérotique. Il y a donc eu fixation d'eau pendant l'ébullition avec la potasse.

Ainsi l'action de la chaleur sur l'acide oxycérotique a donné naissance à un anhydride qui n'est pas un acide incomplet. La consistance cassante, le point de fusion élevé, la non-fixation de brome, la dissolution pénible dans la potasse l'indiquent nettement. La perte d'eau

paraît donc avoir eu lieu entre les fonctions acide et alcool.

En raison de la stabilité de l'acide au-dessous de 150° et même de 170°, et d'un autre côté, en raison de sa décomposition régulière à cette température, je pense que la fonction alcool est en position α par rapport à la fonction acide, et comme la perte d'eau n'est que d'une molécule pour deux molécules d'acide, je crois aussi à la formation d'un corps de constitution analogue à celle de l'acide dilactique.

En étudiant les acides cyanés et bibasiques, nous rencontrerons de nouveaux faits confirmant cette opinion que les substitutions étudiées ont lieu dans le voisinage immédiat de la fonction acide.

2° Acide amine cérotique : $C^{23}H^{47}.CH.AzH^2.CO^2H$.

Ce dérivé de l'acide cérotique a été préparé en faisant réagir l'ammoniaque en solution alcoolique sur l'acide bromocérotique pur, suivant le procédé appliqué par MM. C. Hell et Sadomsky (*loc. cit.*) à l'acide bromostéarique.

$$R.CHBr.CO\,OH + 2\,AzH^3 = R.CH.AzH^2.CO\,OH + AzH^4Br.$$

Pour réaliser cette réaction, on a chauffé 5^{gr} d'acide monobromé avec 60^{cc} de solution alcoolique ammoniacale (contenant 6^{gr} d'ammoniaque) en tubes scellés, à 140°, pendant douze heures. Après refroidissement, le contenu du tube se présente en petites masses arrondies, formées d'aiguilles rayonnant autour d'un point. Le diamètre de ces masses cristallines atteint 1^{cm} et leur aspect est des plus réguliers.

On débarrasse le corps formé d'alcool et d'ammoniaque en excès, par évaporation prolongée au bain-marie. On le lave ensuite à l'eau pour enlever le bromure d'ammo-

nium, puis à l'alcool et à l'éther bouillants. Ces dissolvants débarrassent l'acide amine insoluble d'une petite quantité d'acide oxycérotique formé par suite d'une réaction secondaire.

Le résidu pulvérulent fond à 215° en se décomposant, mais la fusion paraît précéder la décomposition.

L'acide amine cérotique est une poudre blanche, cristalline, insoluble ou très peu soluble, même à l'ébullition, dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'éther acétique, l'alcool amylique, le chloroforme, soluble dans la potasse alcoolique.

L'acide acétique fort est son seul dissolvant, mais seulement dans le voisinage de l'ébullition. A froid, la solubilité est presque nulle. Les cristaux, déposés par refroidissement, sont terminés en pointe et agglomérés en amas arrondis.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

		Calculé pour	
		$C^{25}H^{51}AzO^2$.	$C^{26}H^{51}AzO^2$.
	gr		
Matière....	0,622	»	»
Azote.....	0,0196	»	»
Az °/₀.....	3,15	3,52	3,40

3° Acide oxymélissique : $C^{28}H^{57}.CHOH.CO^2H$.

Préparation. — Par action de la potasse alcoolique sur l'acide bromomélissique.

$$C^{28}H^{57}-CHBr-CO^2H + KOH = C^{28}H^{57}-CHOH-CO^2H + KBr.$$

Acide mélissique bromé fusible à 79°,5.	5gr
Dissous dans l'alcool à 93°.....	500cc
Additionné de potasse pure.....	10gr

Après vingt heures d'ébullition, la transformation n'était pas complète. La matière retenait encore du brome, mais,

après trente heures, l'acide bromé était à peu près entièrement transformé en acide alcool.

On a alors évaporé l'alcool éthylique et décomposé le sel de potassium de l'acide oxymélissique par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$. L'acide séparé a été lavé à deux reprises à l'eau bouillante. Pendant ces lavages, il y a eu absorption d'eau, de sorte que la matière est restée blanche, opaque, même à la température de 100°, caractère commun à l'acide oxycérotique. La matière cassante cédant de l'eau à la pression est dissoute dans 400^{cc} de benzine cristallisable bouillante. La solution benzénique qui surnage l'eau est décantée et filtrée à chaud. Il se forme par refroidissement un précipité floconneux blanc, qui fond à 82°.

2e cristallisation dans la benzine..	Fus. =	84°-85°
3e » » ..	» =	84°-85°

Au microscope, cet acide cristallisé dans la benzine se présente en aiguilles très fines, très légères, groupées en amas.

Le point de fusion ne variant plus par cristallisation dans la benzine, je remplace ce dissolvant par l'éther ordinaire.

1re cristallisation dans l'éther.....	Fus. =	96°-97°
2e » »	» =	97°,5

Le point de fusion est maintenant constant; à 96°,5, il n'y a pas trace de fusion.

La benzine donne de moins bons résultats pour la purification de l'acide oxymélissique que pour le dérivé correspondant de l'acide cérotique, parce que l'acide bromomélissique est peu soluble dans la benzine froide.

La différence entre les points de fusion des acides mélissique et oxymélissique est presque égale à celle des acides cérotique et oxycérotique.

Analyse élémentaire.

Matière..... $0^{gr},295$ $\begin{cases} CO^2 = 0,829, \\ H^2O = 0,341. \end{cases}$

	Trouvé.	Calculé pour $C^{30}H^{60}O^2$.
C °/₀.....	76,64	76,92
H °/₀.....	12,83	12,82

Action de la chaleur. — L'acide oxymélissique commence à se décomposer à 170°. Entre 190° et 200°, la décomposition est assez rapide. Il y a perte d'eau comme pour l'acide oxycérotique, et le corps formé paraît avoir une composition analogue.

IV. — ACIDE AMINE MÉLISSIQUE $C^{28}H^{57}.CH.AzH^2.COOH$.

D'une manière générale, les dérivés de l'acide mélissique se préparent comme ceux de l'acide cérotique, et les propriétés physiques des corps ainsi obtenus présentent des relations constantes, pouvant le plus souvent être prévues à l'avance, avec ceux de la série inférieure.

Il en est de même pour l'acide amine mélissique. Sa préparation est calquée sur celle de l'acide amine cérotique. On a chauffé à 135°, pendant douze heures, 5^{gr} d'acide mélissique monobromé avec 60^{cc} de solution alcoolique ammoniacale contenant 6^{gr} d'ammoniaque, c'est-à-dire un grand excès. Après refroidissement, la presque totalité du liquide est envahie par une masse cristalline qui, sur les parois du tube scellé, se présente en petits amas arrondis formés de longues aiguilles divergentes et arborescentes.

Après évaporation à siccité au bain-marie, on lave à plusieurs reprises le résidu à l'eau bouillante, pour en-

lever le bromure d'ammonium formé d'après la réaction

$$C^{30}H^{59}BrO^2 + 2AzH^3 = C^{30}H^{59}.AzH^2.O^2 + AzH^4Br.$$

On termine par plusieurs lavages à l'alcool bouillant et à l'éther ordinaire, pour enlever une petite quantité d'acide oxymélissique qui le souille. Le résidu insoluble dans ces dissolvants est de l'acide amine mélissique, qui se présente en une poudre blanche fondant à 205° en se décomposant.

Insoluble dans les dissolvants organiques, comme l'acide amine cérotique, et soluble dans l'acide acétique cristallisable, mais seulement dans le voisinage de l'ébullition de ce liquide.

Il est soluble aussi dans la potasse aqueuse et dans la potasse alcoolique.

Les cristaux obtenus par cristallisation dans l'acide acétique bouillant ressemblent à ceux de l'amine cérotique, sauf qu'ils ne sont pas groupés en amas ; c'est là un fait général pour les dérivés de l'acide mélissique.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

		Théorie pour $C^{30}H^{61}AzO^2$.
	gr	
Matière.....	0,954	»
Azote.....	0,0273	»
Az pour 100.....	2,86	2,99

Dans la préparation des amines acides, il s'est formé une certaine quantité d'acide alcool correspondant. J'attribue cette réaction secondaire à ce que la solution ammoniacale avait été obtenue en faisant dissoudre de l'ammoniaque, dégagé d'une solution aqueuse chauffée doucement, dans l'alcool à 94°. Cette solution contenait, par suite, une certaine quantité d'eau qui, à cette haute température, a produit une saponification partielle. On

pourrait, sans doute, éviter cet inconvénient en dissolvant de l'ammoniaque gazeuse sèche dans l'alcool absolu. En réalité, l'inconvénient que je viens de signaler est peu grave, car cet acide-alcool est facilement enlevé par des traitements à l'alcool et à l'éther bouillants. Le rendement est seulement diminué.

CHAPITRE III.

DÉRIVÉS CYANÉ, AMIDÉ ET BIBASIQUE DE L'ACIDE CÉROTIQUE.

I. — ACIDE CYANOCÉROTIQUE $C^{24}H^{48}\begin{cases}CAz\\COOH\end{cases}$.

Pour préparer ce corps, on a fait réagir le cyanure de potassium sur l'éther éthylique de l'acide cérotique monobromé, suivant la méthode appliquée par MM. C. Hell et G. Sadomsky à l'acide bromostéarique (¹)

$$R.CHBr.COOH + KCy = R.CH.Cy.COOH + KBr.$$

20^{gr} d'acide cérotique monobromé pur sont dissous dans 1 litre d'alcool additionné de 50^{gr} d'acide sulfurique. Après trois heures d'ébullition, l'éther obtenu est purifié par cristallisation et traitement à la chaux éteinte suivant la méthode ordinaire.

Le bromocérotate d'éthyle, dissous de nouveau dans 1 litre d'alcool à 95°, est additionné de 10^{gr} de cyanure de potassium finement pulvérisé. La réaction ayant lieu à molécules égales, le sel réagissant se trouve ainsi en notable excès. C. Hell et G. Sadomsky avaient dissous préalablement le sel de potassium dans une petite quantité d'eau et mélangé cette solution aqueuse à la solution alcoolique de l'éther de l'acide bromé. Le mélange était ainsi

(¹) C. HELL et G. SADOMSKY, *Berichte der d. ch. Gesellsch.*, p. 2778; 1891.

intime et la réaction rapide. Bien que la solubilité du cyanure de potassium dans l'alcool fort soit faible, j'ai préféré supprimer l'eau afin d'éviter la coloration intense de la liqueur qu'avaient obtenue les auteurs précédents. D'ailleurs, en raison de la grande quantité d'alcool employé, le sel est presque complètement dissous après quelques minutes d'ébullition.

La solution alcoolique est chauffée au bain-marie dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Des prises d'essai, faites toutes les dix heures, m'ont permis de suivre la double décomposition, qui n'est complète qu'après quarante heures. La coloration du liquide est alors jaune paille, la réaction alcaline. Par refroidissement, ce liquide abandonne un précipité dense, grenu, absolument blanc de cyanocérotate de potassium. La solution alcoolique filtrée à froid abandonne, par concentration et refroidissement, une nouvelle quantité de sel aussi pur que le premier. Ce sel ne cède rien à l'éther ordinaire, ce qui montre que, pendant l'ébullition, la saponification de l'éther éthylique est complète, en même temps que le brome est remplacé par du cyanogène.

Ce sel de potassium se dissout complètement dans l'eau bouillante, donnant une solution incolore, très visqueuse, légèrement opalescente. Additionnée à froid d'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$, elle fournit immédiatement un précipité presque transparent d'acide cyanocérotique, qui absorbe une grande quantité d'eau et devient opaque, dès qu'on porte le liquide aqueux à l'ébullition. Cette propriété est commune à tous les dérivés de substitution de l'acide cérotique et rend leur lavage très long et très pénible.

L'acide cyanocérotique, entièrement débarrassé d'acide en excès et séparé par traitement à l'alcool éthéré, fond à 81°-82°. Par cristallisation dans la benzine, le point de fusion s'élève à 86°, sans que ce point puisse être dépassé, mais avec l'éther ordinaire on a pu atteindre 88°.

Les cristaux obtenus avec la benzine ont une apparence caractéristique. La surface du liquide se recouvre d'un voile épais, supportant de gros amas d'une blancheur parfaite, formés de petites masses arrondies, mamelonnées, qui, au microscope, à un fort grossissement, se montrent composées de très fines aiguilles.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

		Théorie pour	
		$C^{26}H^{49}CyO^2$.	$C^{26}H^{51}CyO^2$.
	gr		
Matière.....	1,270	»	»
Azote.....	0,0364	»	»
Az pour 100.	2,87	3,44	3,32.

Ce résultat est faible. La cause en est peut-être dans la présence d'un peu d'acide oxycérotique résultant de l'action de l'alcali contenu toujours en petite quantité dans le cyanure de potassium même pur. Le fait qu'à la fin de l'opération l'éther primitif avait été transformé en sel de potassium vient confirmer cette supposition.

Action de la chaleur sur l'acide cyanocérotique; production de cérotonitrile

$$R\text{-}CH\begin{cases} CAz \\ CO\,OH \end{cases} = CO^2 + R.CH^2.CAz.$$

L'acide cyanocérotique se décompose sous l'influence de la chaleur. L'action commence à 170°; à 180°-190°, elle est très régulière et très rapide. En opérant sur 2^{gr} de matière, le dégagement de CO^2 cesse au bout d'une heure. La température est portée finalement à 225°. Le résidu obtenu fond, après cristallisation dans l'alcool éthéré, à 70°. Il est constitué par un mélange de cérotonitrile fondant à 58°-59°, identique avec le nitrile obtenu par déshydratation de la cérotamide, et d'acide cyanocérotique non décomposé.

La séparation de ces deux corps s'est faite très facilement par traitement à la benzine à froid. Le nitrile se dissout, tandis que l'acide cyané est insoluble. Ce dernier, chauffé encore à 225°, m'a fourni une nouvelle quantité de nitrile.

Conclusion. — L'acide cyanocérotique, sous l'influence de la chaleur, se décompose en acide carbonique et en cérotonitrile identique à celui que donne la déshydratation de l'amide. La décomposition n'est pas complète, même quand tout dégagement de gaz a cessé, la partie décomposée protégeant l'acide cyané contre toute décomposition ultérieure.

2° Acide amidé $C^{24}H^{48}\begin{cases}CO.AzH^2\\COOH\end{cases}$

L'hydratation complète de l'acide cyanocérotique conduit à l'acide bibasique. Afin d'obtenir l'acide amidé intermédiaire entre les deux corps précédents, j'ai dissous l'acide cyané obtenu dans un litre et demi d'alcool, dans lequel j'ai ajouté 15^{gr} de potasse caustique.

Le liquide est soumis à l'ébullition en réfrigérant ascendant pendant 12 heures. L'alcool évaporé laisse un résidu qui se dissout dans l'eau bouillante en donnant une solution fortement visqueuse, d'où l'on sépare l'acide organique par addition d'un acide minéral étendu. Après l'avoir lavé à l'eau, on le dissout dans l'alcool chaud. La dissolution alcoolique, versée dans l'éther ordinaire, donne immédiatement un précipité grenu d'acide amidé. La faible solubilité de ce corps dans l'éther permet une purification rapide. Pur, il se décompose avant de fondre. Facilement soluble dans l'alcool chaud, en donnant par refroidissement un précipité gélatineux. Sa solubilité dans la benzine chaude est aussi grande, avec cet avantage que par refroidissement on obtient de très belles aiguilles groupées en faisceaux divergeant d'un même point. Avec un mé-

lange d'alcool (1 partie) et d'éther de pétrole (5 parties), on obtient par refroidissement et évaporation de petites lamelles très nettes ne présentant pas d'aiguilles au microscope. Fait rare pour les dérivés de l'acide cérotique.

Action de la chaleur. Production d'amide.

$$R.CH\begin{cases} CO.AzH^2 \\ CO\,OH \end{cases} = CO^2 + R.CH^2.CO\,AzH^2.$$

A 125°, avant toute fusion, le dégagement de CO^2 commence et au fur et à mesure que la décomposition a lieu le produit fond. La fusion est donc la conséquence de la décomposition. En d'autres termes; l'acide amidé est infusible, le produit fondu étant constitué par l'amide. La température est portée finalement à 150°-160° et maintenue un quart d'heure après que tout dégagement de gaz a cessé. Le résidu est dissous dans l'alcool chaud et la solution versée dans une grande quantité d'éther ordinaire (15 fois). Il se sépare immédiatement une petite quantité d'acide amidé non transformée, plus insoluble que l'amide dans l'éther, puis après filtration et évaporation, celui-ci se dépose avec tous les caractères de l'amide preparée par l'ammoniaque et le chlorure cérotique. Fusion = 109°-110°.

Conclusion. — L'acide amidé, obtenu par hydratation incomplète de l'acide cyanocérotique, se dédouble avant toute fusion en CO^2 et amide cérotique, mais la décomposition n'est pas complète.

Ces résultats viennent confirmer ceux qui ont été obtenus avec l'acide cyané.

3° Acide bibasique $C^{24}H^{48}\begin{cases} CO\,OH \\ CO\,OH \end{cases}$

Après avoir ainsi constaté la formation d'acide amidé et étudié ses produits de décomposition sous l'influence de la chaleur, j'ai continué l'hydratation dans les conditions

indiquées, c'est-à-dire par une solution alcoolique de potasse (un litre et quart d'alcool et 15gr de potasse). La solution est chauffée au bain-marie à reflux jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque. Le dégagement, d'abord lent, s'accentue vers la 50e heure et ne disparaît qu'à la 120e heure. Le précipité obtenu par refroidissement a un aspect très différent du cyanocérotate de potassium. Il est parfaitement blanc (la solution étant à peine colorée en jaune paille), mais, au lieu d'être lourd et grenu, il est léger et floconneux. Il est reçu sur un filtre, lavé avec de l'alcool et essoré. Décomposé par de l'acide chlorhydrique au tiers, il fournit un acide qui absorbe de l'eau comme tous les autres dérivés de substitution de l'acide cérotique. Mais ce n'est pas un composé défini. J'ai essayé en vain de le purifier par des cristallisations fractionnées dans l'alcool, la benzine, l'éther, ou dans des mélanges en proportions variables de ces différents dissolvants. J'ai toujours obtenu des précipités gélatineux formés de longues aiguilles fondant entre 75° et 80°.

L'acide acétique cristallisable employé par Hell m'a donné de meilleurs résultats, mais sans qu'il m'ait été possible d'élever le point de fusion au-dessus de 92°.

Après de nombreux essais, j'ai reconnu que ce produit brut contenait de l'acide oxycérotique dont j'ai déjà signalé la présence en parlant de l'acide cyané, l'acide bibasique cherché et un peu d'acide cérotique provenant de l'action prolongée de la potasse sur le précédent. Pour séparer ces trois corps, j'ai fait une première précipitation par l'acétate de magnésium en solution étendue; j'ai obtenu immédiatement à l'ébullition un précipité A et une liqueur B.

Le précipité A contient l'acide oxycérotique et une grande partie de l'acide bibasique. Ce précipité, lavé à l'alcool bouillant, puis essoré et desséché, est décomposé par l'acide chlorhydrique au tiers.

N'ayant rien obtenu de net avec les dissolvants déjà

signalés, je l'ai soumis à des précipitations fractionnées par l'acétate de baryum en solution alcoolique neutralisée par l'ammoniaque.

Produit.....	3gr,30
Alcool.....	400cc

Pour chaque précipitation, on ajoute à la liqueur 0gr,15 d'acétate.

1re précipitation :

Fusion de l'acide isolé..... 86°-87°

Dosage du baryum

	gr	Calculé pour $(C^{25}H^{49}O^2)^2Ba$.
Matière.....	0,407	»
CO^3Ba.....	0,097	»
Ba pour 100.....	16,56	14,71

Ce premier précipité est donc formé en grande partie d'oxycérotate :

2e précipitation.....	Ba pour 100 = 20,6
6e »	Ba pour 100 = 23,6
Calculé pour : $C^{24}H^{48}\begin{matrix}CO^2\\CO^2\end{matrix}Ba$.	Ba = 24,42

L'acide isolé de ce précipité commence à fondre à 112°. La fusion est complète à 114°.

Analyse élémentaire.

Acide isolé de la fraction 5, desséché avec précaution; 0gr,172 de matière ont donné $\begin{cases} CO^2 = 0,462 \\ H^2O = 0,188 \end{cases}$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{24}H^{48}\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}$	Calculé pour $C^{24}H^{50}\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}$
C pour 100.....	73,26	73,24	73,64
H pour 100.....	12,14	11,74	11,82

Ces précipitations fractionnées montrent bien que le produit obtenu contenait de l'acide oxycérotique, qui abaisse la teneur en baryum des premiers précipités. L'acide bibasique séparé en présence de l'eau est en petits grains assez durs retenant peu d'eau. Sa réaction acide est énergique. Les parcelles humides mises en contact avec le papier de tournesol le colorent en rouge net. Il en est de même pour la teinture de tournesol en solution alcoolique. L'acide cérotique ne donne qu'une coloration rouge vineux. Cependant, quand on compare cette action de l'acide bibasique à celle de l'acide oxalique, on reconnaît que la coloration rouge n'est pas franchement pelure d'oignon : elle présente une teinte légèrement bleu violacé. Il n'en est pas moins intéressant de rencontrer des propriétés acides aussi énergiques dans un corps dont le poids moléculaire est aussi élevé. Ce fait, rapproché de la combinaison facile de l'acide cérotique avec la chaux éteinte à la température du bain-marie, paraît indiquer que la fonction acide garde son énergie, malgré la grande élévation du poids moléculaire.

Je me réserve de faire de cette question une étude spéciale.

La *liqueur* B contient de l'acide bibasique et un peu d'acide cérotique. Après évaporation de l'alcool, on isole ces acides par action d'un acide minéral étendu, puis on les fait cristalliser dans l'alcool et la benzine afin de les débarrasser de l'eau absorbée pendant les lavages.

Action de la chaleur : $R.CH\begin{cases}CO\,OH\\CO\,OH\end{cases} = CO^2 + R.CH^2.CO\,OH.$

Ce mélange sec, soumis à l'action de la chaleur, commence à se décomposer au-dessous de 120°. Le gaz formé est de l'acide carbonique, dont le dégagement devient surtout rapide entre 130° et 150°. On élève finalement la

température à 200° qu'on maintient jusqu'à cessation complète de tout dégagement.

Le résidu de cette opération est de l'acide cérotique. En effet, additionné en solution alcoolique bouillante (400^{cc}) d'acétate de magnésie en excès, il ne donne pas de précipité à l'ébullition. Le précipité se forme par refroidissement et ne se redissout pas quand on porte de nouveau la liqueur à l'ébullition.

L'acide isolé par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ n'absorbe pas d'eau, il vient former au-dessus de celle-ci, à l'ébullition, une couche huileuse parfaitement transparente. Il fond à 77°. Ce sont là les caractères de l'acide cérotique. On peut donc conclure que l'acide bibasique est le plus facilement décomposable de tous les dérivés cérotiques. Dès 120°, il se dédouble en CO^2 et acide cérotique qui, d'ailleurs, se forme en petite quantité sous l'influence prolongée de la potasse alcoolique bouillante.

La décomposition, facile et régulière sous l'influence de la chaleur, des trois dérivés que nous venons d'étudier, les rapproche nettement des dérivés maloniques. Elle vient confirmer cette opinion que la substitution primitive du brome a eu lieu en position α par rapport à la fonction acide.

$$\underbrace{R.CH.Br.CO\,OH}_{\text{Acide monobromé.}}, \qquad \underbrace{R.CH.CAz.CO\,OH}_{\text{Acide cyané.}},$$

$$\underbrace{R.CH\begin{cases}CO.AzH^2\\CO^2H\end{cases}}_{\text{Acide amidé.}}, \qquad \underbrace{R.CH\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\end{cases}}_{\text{Acide bibasique.}},$$

le départ de CO^2 pour les trois derniers dérivés donnant naissance au cérotonitrile, à la cérotamide et à l'acide cérotique.

Une nouvelle preuve, plus indirecte, résulte de l'analogie entre ces dérivés cérotiques et ceux que C. Hell et

Sadomsky ont obtenu avec l'acide stéarique (*voir* p. 237). Or ces auteurs ont montré que l'acide bibasique dérivé de l'acide stéarique était identique à l'acide hexadecylmalonique

$$CH^3.(CH^2)^{15}-CH\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix},$$

obtenu par Guthzeit (¹) en faisant réagir l'iodure de cétyle sur l'éther malonique en présence du sodium et dont la constitution est certaine. On peut déduire de ces comparaisons que les dérivés cérotiques ont aussi des formules dans lesquelles les deux groupements fonctionnels sont voisins l'un de l'autre.

Comparaison entre les dérivés des acides des cires et les dérivés des acides des graisses. — La comparaison entre les dérivés fournis par les acides cérotique et mélissique et par les acides des graisses vient confirmer la conclusion, tirée de l'étude des produits d'oxydation, que ces deux acides, extraits des cires, possèdent la même constitution et, par suite, sont les vrais homologues des acides palmitique, stéarique, etc., extraits des graisses.

En effet :

1° Les mêmes méthodes de préparation sont applicables aux acides des deux origines. Je n'ai jamais remarqué de différence sensible, même avec l'acide mélissique ;

2° La variation des propriétés physiques est bien en rapport avec l'augmentation du poids moléculaire.

Les deux propriétés physiques les plus comparables sont la solubilité et le point de fusion.

La variation de la solubilité paraît des plus régulières et tout à fait en rapport avec le poids moléculaire.

Quant aux points de fusion, ils fournissent les mêmes conclusions, ainsi que le montre le Tableau comparatif suivant :

(¹) Guthzeit, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CCVI, p. 357.

Tableau comparatif des points de fusion.

Dérivés.	Acide myristique.	Acide palmitique.	Acide stéarique.	Acide cérotique.	Acide mélissique.
Glycérides de synthèse Mono....	»	58°	61°	78°,¾	91°,5
Glycérides de synthèse Di.....	»	59	58	79,5	93
Glycérides de synthèse Tri.....	»	60	71	76,5-77°	89
Chlorure acide...	—1°	12	23	47	60
Amide.....	102	106-107°	108,5-109°	109	116
Nitrile.....	19	31	41	58	70
Carbure saturé.....	4,5	18	28	53,5-54	»
Monobromé.....	31	51,5-52	60	66,5	79,5
Éther éthylique du précédent... ...	»	liquide	35-36	46,5	65
Bibromé.....	»	29 par addition de Br^2 sur acide hypogéique	27 p. addit. de Br^2 sur acide élaïdique	30 Par substitution.	47
Acide alcool.....	51-51°,5	82- 83	84-85	86,5	97,5
Acide amine.....	253	»	221-222	215	205
Acide cyané.....	»	75- 76	83,5	88	»
Acide amide.....	»	Se décompose à 130-140	Se décompose à 130	Se décompose à 125	»
Acide bibasique.....	»	117-118 Se décompose à 150-160	121,5-122	112-114° Se décompose à 120	»

CONCLUSIONS.

Les expériences contenues dans la première Partie de ce Travail me permettent d'affirmer que le corps désigné jusqu'ici sous le nom d'*acide cérotique* est un mélange de deux acides bien définis.

L'un de ces acides est identique avec les acides mélissiques obtenus en oxydant par la chaux potassée les alcools myriciques ou mélissiques, extraits des différentes cires. Il existe dans le mélange dans la proportion de 40 pour 100 à peu près.

Quant au deuxième acide, le plus abondant, je lui conserve le nom d'acide cérotique pour rappeler son origine.

A cette conclusion générale, je puis ajouter les résultats particuliers suivants :

1° J'ai montré que les méthodes indiquées par les auteurs pour préparer l'acide cérotique (mélange d'acides cérotique et mélissique) ne permettaient pas de l'obtenir tout à fait exempt de matières neutres. Ces méthodes modifiées m'ont fourni de très bons produits, mais en petite quantité.

2° J'ai donné un procédé de préparation qui permet d'obtenir ce mélange d'acides en très grande quantité (700^{gr} à 800^{gr} pour une seule série d'opérations) et dans un état de pureté parfaite.

3° J'ai étudié méthodiquement les procédés susceptibles de réaliser la séparation de ces acides. J'ai indiqué la valeur relative de ces procédés et montré que la méthode par dissolutions fractionnées à l'alcool méthylique était incomparablement supérieure à toutes les autres. Aucune étude de ce genre n'existait pour les acides gras supérieurs.

4° J'ai vérifié méthodiquement la pureté des produits que j'avais obtenus, et j'ai indiqué aussi quelle était la valeur relative des différentes méthodes de vérification.

5° J'ai comparé les acides libres de la cire aux acides obtenus en oxydant les alcools de la myricine par la chaux potassée.

De cette comparaison résulte une double conclusion :

D'abord que les acides des deux origines sont identiques. Les nombres donnés par Brodie et Schwalb correspondaient à des corps purifiés incomplètement. En outre, me basant sur les grandes quantités d'acide cérotique que j'avais obtenues en oxydant les alcools de la myricine, j'ai pu conclure que l'alcool cérylique s'y trouve en quantité beaucoup plus grande qu'on ne l'admettait jusqu'à ce jour.

De toutes ces comparaisons, entre les acides mélissiques de diverses provenances, résulte une grande simplification dans l'étude de ce corps.

Dans la deuxième Partie :

1° J'ai étudié les produits d'oxydation des acides cérotique et mélissique et montré que ces deux corps avaient une constitution analogue à celle des acides des graisses. En effet, non seulement ils donnent les mêmes produits de dédoublement que ces derniers, mais par des oxydations ménagées, ils forment les acides des graisses eux-mêmes.

2° J'ai donné les propriétés des acides cérotique et mélissique purs, de leurs éthers méthylique et éthylique et de quelques sels.

3° J'ai décrit treize composés dérivant de la fonction acide.

a. Éthers glycériques. — Aucun de ces corps n'existe dans la nature, les acides cérotique et mélissique se ren-

contrant toujours à l'état libre ou combinés aux alcools monoatomiques.

b. Chlorures acides, amides, nitriles, dont les propriétés physiques varient avec la plus grande régularité au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente.

c. Carbure saturé dérivé de l'acide cérotique. — Les analyses des acides libres, éthers, sels et dérivés m'ont conduit à admettre pour l'acide mélissique la formule $C^{30}H^{60}O^2$, et pour l'acide cérotique $C^{25}H^{50}O^2$ au lieu de $C^{27}H^{54}O^2$ qui était admise jusqu'ici. Ces formules sont confirmées par l'étude de onze dérivés de substitution, qui forme la troisième Partie.

a. Acides monobromés. — Obtenus dans un grand état de pureté.

Acides bibromés. — Obtenus par substitution. Ces derniers n'avaient été préparés jusqu'ici, sauf pour certains termes très inférieurs, que par addition.

b. Acides alcools. — L'action de la chaleur sur ces corps a donné naissance à un corps analogue à l'acide dilactique, ce qui paraît indiquer que la fonction alcool est dans le voisinage immédiat de la fonction acide.

Acides amines.

c. Dérivés cyané, amidé et bibasique de l'acide cérotique. — Ces corps se conduisent comme les dérivés maloniques. Leur décomposition facile sous l'influence de la chaleur vient confirmer cette conclusion, que l'atome d'hydrogène remplacé est attaché à un carbone en position α par rapport à la fonction acide.

ÉTUDE SUR LES CHALEURS LATENTES DE VAPORISATION DES LIQUIDES;

PAR M. W. LOUGUININE.

(Premier Mémoire.)

DESCRIPTION DE L'APPAREIL ET MÉTHODE D'EXPÉRIMENTATION.

Berthelot, en dotant la Science de la bombe calorimétrique, a donné un moyen rapide et précis pour déterminer les chaleurs de combustion des substances organiques; grâce à cet instrument, il a été possible de déterminer la chaleur de combustion d'un nombre considérable de substances organiques, tant solides que liquides. Néanmoins, les nombres ainsi obtenus ne sont pas strictement comparables entre eux, car ils ne se rapportent pas à des états identiques de la matière.

En effet, pour que les chaleurs de combustion de deux substances puissent être comparées entre elles, il faudrait les prendre à l'état de vapeur, c'est-à-dire ajouter aux valeurs obtenues pour les chaleurs de combustion les quantités de chaleur qui ont été dépensées pour transformer les substances en vapeur, quantités absolument indépendantes des chaleurs de combustion et qui peuvent être très différentes pour les diverses substances que l'on veut comparer. Ces considérations ont amené Thomson à tenter de déterminer les chaleurs de combustion des diverses substances organiques en les amenant préalablement à l'état de vapeur; malheureusement la méthode dont il s'est servi est loin d'être parfaite et les nombres qu'il a obtenus sont généralement trop forts; son brûleur universel, destiné à transformer la substance en vapeur, transmettant forcément une certaine quantité de chaleur au calorimètre,

indépendamment de celle qui lui est fournie par la combustion même de la substance. Cette cause d'erreur est d'autant plus grande que la température d'ébullition de la substance étudiée est plus élevée et l'action du brûleur universel plus intense.

Après l'insuccès de cette tentative, il ne restait plus qu'un moyen pour arriver aux valeurs exactes des chaleurs de combustion, il fallait avoir recours à la détermination des chaleurs latentes de vaporisation des diverses substances liquides, ainsi que des chaleurs de fusion et de vaporisation des solides, dont les chaleurs de combustion étaient connues, et les ramener ainsi à celles de la substance prise à l'état de vapeur. Mais, sans parler des chaleurs de fusion, dont la détermination exacte présente de très grandes difficultés, la détermination de la chaleur latente de vaporisation étant une opération très délicate, le travail expérimental que nous venons d'indiquer présentait un labeur énorme et il était très important de trouver une loi générale qui permît de calculer les chaleurs latentes de vaporisation des substances, formant les différents groupes de la Chimie organique, en partant de celles déterminées expérimentalement pour un nombre restreint de corps.

La loi trouvée par Trouton, et portant son nom, donne le moyen d'arriver au but que je me proposais d'atteindre. Jusqu'à ces derniers temps, cette loi était exprimée par la formule $\frac{MS}{T} = \text{const.}$, où M est le poids moléculaire de la substance; S sa chaleur latente de vaporisation et T sa température absolue d'ébullition.

Pour les différentes substances, dont la chaleur latente de vaporisation est connue, la valeur de la constante varie de 19 à 26, c'est-à-dire d'à peu près 15 pour 100. Il était évident que sous cette forme la loi de Trouton ne pouvait amener au résultat que je me proposais d'atteindre,

mais les expériences de Schiff (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, 234, p. 338) ont démontré que, pour chacun des groupes de substances que ce savant avait étudiées, la valeur de la constante variait infiniment moins. Il a observé ce fait pour les éthers des acides gras saturés et les hydrocarbures de la série aromatique. On connaît également, grâce aux travaux de Berthelot et Ogier (*Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXIII), la valeur de cette constante pour les acides acétiques et formiques, pour lesquels elle est à peu près la même.

Pour ma part, j'ai également trouvé que la valeur de la constante variait d'un groupe à l'autre, mais que pour chaque groupe de substances homologues ou isomères de même fonction chimique, elle était à peu de chose près la même. Une première série d'expériences, dont les résultats ont été publiés dans les *Comptes rendus* (nᵒˢ 15 et 16 pour 1894), et dont la continuation doit paraître prochainement, m'a prouvé que c'était le cas pour les divers groupes de substances que j'ai étudiés.

Les variations observées pour la constante se rapportant à un même groupe de substances sont relativement assez faibles. Ce premier point établi, l'immense labeur expérimental, en face duquel on se trouvait, était considérablement diminué; il se réduit à déterminer expérimentalement la chaleur latente de vaporisation d'une seule substance pour chaque groupe de la Chimie organique, de calculer d'après la formule de Trouton la constante correspondant à la substance étudiée et par conséquent à tout le groupe, et de trouver à l'aide de la formule Trouton, en y introduisant la constante qui venait d'être déterminée, les chaleurs latentes de vaporisation des divers corps composant le groupe.

Ce premier point acquis, il reste encore à déterminer pour chaque substance la chaleur spécifique entre sa température d'ébullition et une température voisine de 20°,

vers laquelle se font généralement les déterminations de chaleur de combustion ; cette valeur, jointe à la chaleur latente de vaporisation, devait être ajoutée à la chaleur de combustion obtenue dans les expériences.

Je suis parvenu à établir une méthode précise et commode pour la détermination des chaleurs spécifiques entre la limite de température indiquée, en me servant d'un instrument analogue à celui dont j'ai décrit l'emploi pour le calorimètre à glace (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. I, p. 423). Cette méthode, et les résultats obtenus pour les différentes substances que j'ai étudiées, seront décrites dans le second Mémoire de ce travail.

La première tâche qui se présentait était de trouver une méthode absolument exacte pour déterminer les chaleurs latentes de vaporisation des liquides. Je n'avais pour cela qu'à m'en tenir aux règles indiquées par Regnault. La principale de ces règles qui, quoique non énoncée d'une manière précise, découle d'une manière évidente de la marche suivie par Regnault dans ses expériences classiques sur les chaleurs latentes de vaporisation, c'est que rien ne doit être changé durant l'expérience aux conditions dans lesquelles se trouve placé le calorimètre ; ce qui, dans le cas actuel, indique que le brûleur qui met en ébullition le liquide, sur lequel on opère, doit continuer à fonctionner durant toutes les périodes de l'expérience, de manière que les quantités de chaleur que le calorimètre reçoit par rayonnement et conductibilité restent constamment les mêmes, puissent être calculées avec précision et soustraites de la quantité de chaleur totale que l'eau reçoit durant l'expérience. Les autres conditions indispensables sont : la pureté de la substance sur laquelle on opère ; elle doit de plus ne pas être altérée par la chaleur durant l'expérience et ne pas agir sur les parois de l'appareil.

Les expériences de Regnault ont été exécutées de manière à satisfaire à toutes ces conditions. Malheureusement il

affirme expressément qu'on ne peut obtenir de résultat précis, d'après sa méthode, qu'en opérant sur des quantités de liquides qui ne doivent pas être moindre de 2^{lit} à 3^{lit}. Il est évident qu'il est extrêmement difficile d'obtenir des matières organiques à l'état de grande pureté en quantités aussi considérables, et que les recherches de Regnault n'ont pu porter que sur un nombre très restreint de substances. Pour le cas qui se présente généralement, c'est-à-dire quand il ne disposait que de faibles quantités de matière, il a fait construire un petit appareil en verre, décrit dans ses Relations d'expériences (t. VII, p. 207, Table 2, *fig.* 12).

Le mode d'opérer avec ce petit instrument, qui rappelait dans ses traits généraux l'appareil de Brix, différait entièrement de celui que Regnault a suivi dans les expériences faites avec le grand appareil. Néanmoins pour les substances volatiles, comme le sulfure de carbone et l'éther sulfurique, le petit appareil a donné des résultats fort rapprochés de ceux obtenus à l'aide du grand appareil.

	Petit appareil.	Grand appareil.
Pour CS^2.....	96,99	96,8
» $C^2H^5\diagdown\diagup C^2H^5$}O.....	109,67	109,12
» $C^{10}H^{10}$..... ...	139,15	139,55

Mais déjà pour l'alcool éthylique, le nombre trouvé à l'aide du petit appareil diffère considérablement de celui obtenu par la méthode exacte (271,49 au lieu de 265,5).

Un progrès très réel dans la détermination des chaleurs latentes de vaporisation a été obtenu par Berthelot qui, dans la construction de son appareil, s'est surtout attaché à obtenir que la vapeur, pénétrant dans le réfrigérant du calorimètre, fût absolument sèche, c'est-à-dire complète-

ment débarrassée de gouttelettes liquides; en revanche, la méthode d'opérer de mon illustre prédécesseur ne permet pas de déterminer avec une exactitude parfaite les quantités de chaleur que le calorimètre reçoit durant l'expérience par conductibilité et rayonnement des pièces de l'appareil qui sont chauffées par la vapeur.

En effet, durant la première période, précédant celle ou la vapeur pénètre dans le calorimètre, cette quantité est variable et croît à mesure que l'appareil s'échauffe; dans la période finale, quand le brûleur est éteint, cette quantité diminue, et dans les deux cas nous n'avons aucun moyen de déterminer avec exactitude cette quantité variable. Néanmoins, pour les liquides dont le point d'ébullition n'est pas trop élevé, même pour l'eau, on obtient avec l'appareil de Berthelot des résultats très précis.

L'appareil dont s'est servi Schiff, dans ses recherches sur les chaleurs latentes de vaporisation des liquides organiques homologues, est basé sur les mêmes principes que celui de Berthelot, et en diffère seulement par la disposition de la cornue dans laquelle se fait l'ébullition de la substance, et du brûleur, qui sont placés non plus au-dessus du calorimètre, mais à côté de lui, de manière à diminuer l'influence de ces pièces sur la marche de la température de l'eau du calorimètre.

Ces remarques ne sont pas destinées à être une critique des expériences de mes prédécesseurs, dont les méthodes ont certainement amené un grand progrès dans la détermination des chaleurs latentes de vaporisation et dont je me suis inspiré dans la construction de certaines parties de l'appareil que j'ai établi. J'ai seulement tenu à expliquer les raisons qui m'ont amené dans mes recherches à adopter la méthode indiquée par Regnault, mais en tâchant d'obtenir des résultats très précis en employant des quantités restreintes de substance, ne dépassant pas 100^{gr}, quantité qu'il est déjà difficile de se procurer à l'état de grande

pureté, car j'étais obligé, pour les obtenir, de prendre 1000 et quelquefois même 1500^{gr} de matière fournie à l'état de pureté déjà assez grande par la maison Kahlbaum de Berlin.

La raison qui m'a surtout amené à revenir à la méthode de Regnault était que plusieurs des substances sur lesquelles j'opérais avaient un point d'ébullition dépassant 100°; deux d'entre elles distillant vers 140° et l'une même à une plus haute température; dans ces conditions, les quantités de chaleur transmises au calorimètre par rayonnement et conductibilité deviennent considérables, et il était absolument nécessaire de trouver un moyen de pouvoir les calculer avec précision.

L'appareil dont je me suis servi dans les recherches actuelles est, comme il vient d'être dit, basé sur les mêmes principes que le grand appareil que Regnault a employé dans ses expériences classiques sur les chaleurs latentes de vaporisation, mais je me suis efforcé de donner à mon appareil des dimensions aussi restreintes que possible.

Je ne crois du reste pas être arrivé sous ce rapport à une limite extrême; il me paraît que, tout en maintenant les principes qui m'ont guidé, on pourrait diminuer notablement les dimensions de l'appareil et opérer avec des quantités encore moindres de liquide, par exemple, avec 75 ou 80^{gr}.

Le but que je me suis proposé d'atteindre a été de pouvoir déterminer avec précision la quantité de chaleur que l'appareil transmet au calorimètre par conductibilité et rayonnement en dehors de l'échauffement produit par la condensation des vapeurs. Pour y arriver j'ai établi mon appareil de manière que durant toute l'expérience rien ne fût changé au système.

En traits généraux il consiste en :

a. Un générateur à vapeur C (*fig.* 2) chauffé par une lampe à gaz;

b. Une cornue verticale A (*fig.* 2) disposée au-dessus du calorimètre et établie de manière que la vapeur qui y pénétrait en traversant le col B pouvait, ou bien être dirigée vers le réfrigérant D (*fig.* 1) plongé dans l'eau du calorimètre, ou bien évacuée hors de l'appareil dans un réfrigérant latéral.

Je disposai l'expérience de manière à la diviser en trois périodes consécutives.

Durant la première, la vapeur ne faisait que traverser la cornue A et l'échauffer, sans pénétrer dans le réfrigérant; dans la seconde elle se condensait dans le réfrigérant et échauffait l'eau du calorimètre; enfin, durant la dernière, qui commençait au moment où le liquide condensé s'était mis en équilibre de température avec l'eau du calorimètre, la vapeur ne faisait plus, comme dans la première, que traverser la cornue A, sans pénétrer dans le réfrigérant. Les périodes 1 et 3 servaient à déterminer la quantité de chaleur que le calorimètre recevait de la cornue A et du col B par rayonnement et conductibilité.

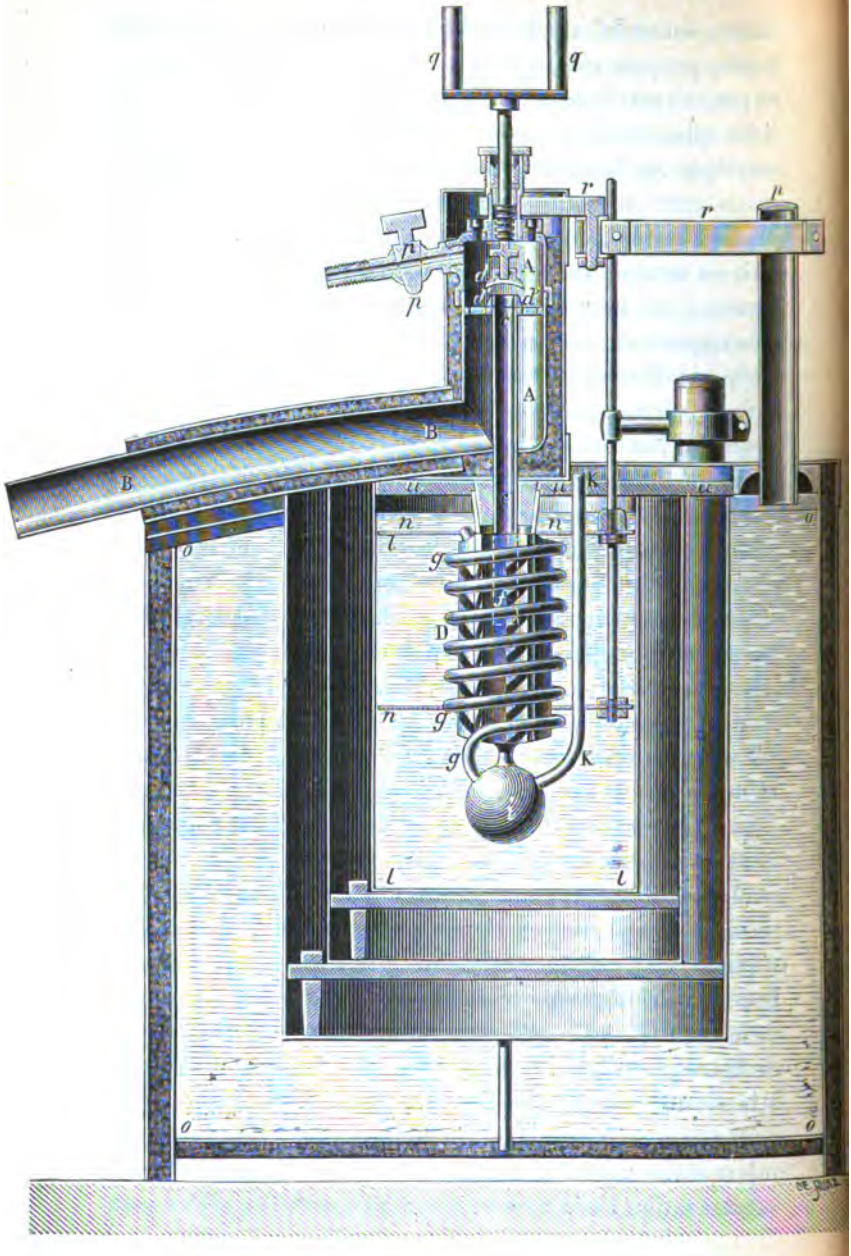
Ces quelques explications données, je passe à la description détaillée de mon appareil.

Il consiste en une petite cornue métallique A (*fig.* 1 et 2) fixée verticalement au-dessus du calorimètre, disposition analogue à celle qu'a adoptée M. Robert Schiff dans ses recherches sur les chaleurs latentes de vaporisation. Un manchon latéral B amène la vapeur dans cette cornue; il est incliné de manière que la vapeur condensée reflue dans le petit générateur C (*fig.* 2). Ce dernier est composé d'un vase métallique *a* contenant le liquide étudié; le col du vase *a* est fermé par un bouchon de liège que traverse un col en verre *b* réuni au manchon B également par un bouchon en liège.

Cette disposition a pour but d'éviter l'entrée dans l'appareil de vapeurs surchauffées. Le vase métallique *a* est en plus muni d'une tubulure, visible sur la *fig.* 3,

dont l'emploi sera indiqué plus loin. La cornue A, ainsi que le col B, sont entourés d'une couche de feutre de 5^{mm} d'épaisseur, recouverte par une enveloppe métallique en laiton doré. La cornue A est traversée par un canal vertical c montant jusqu'aux deux tiers de sa hauteur et terminée à sa partie supérieure par un cône de fermeture. Le tube c est fixé dans sa position centrale occupant l'axe de la cornue A, par une croix métallique, dont les bouts sont soudés aux parois de la cornue. Le cône de fermeture peut être hermétiquement clos par l'obturateur d qui est fixé au bout inférieur d'une tige verticale disposée dans l'axe du tube c. L'obturateur d peut être abaissé, et pressé contre le cône de fermeture, au moyen d'une vis, qui est manœuvrée à l'aide de deux tiges q, q recouvertes de bois pour en rendre le maniement possible. Une boîte d'étoupe, disposée en dessus de la vis, empêche la sortie de la vapeur qui aurait pu s'échapper de la cornue A à travers le pas de la vis. L'obturateur d est fixé par une goupille au bout inférieur de la tige verticale portant la vis, et peut, en cas d'usure, être facilement remplacé; son diamètre est plus grand que celui de la partie supérieure du cône de fermeture, de manière que ses bords dépassent de quelques millimètres ceux de l'ouverture du tube c; sa base est légèrement concave. Cette disposition donnée à l'obturateur, par rapport au cône de fermeture, a pour but d'empêcher la pénétration dans le canal c de gouttelettes liquides de la substance qui peuvent se déposer au début de l'expérience sur la surface de l'obturateur, quand le tube c est fermé. Sans ces précautions il eût été à craindre qu'au commencement de la période principale de l'expérience, quand le canal c est ouvert, les gouttelettes liquides qui se sont déposées sur l'obturateur, ne pénètrent jusqu'au réfrigérant, ce qui naturellement eût été une cause d'erreur dans l'expérience, qui ne peut être précise que s'il ne pénètre dans le réfrigérant que de la vapeur absolument

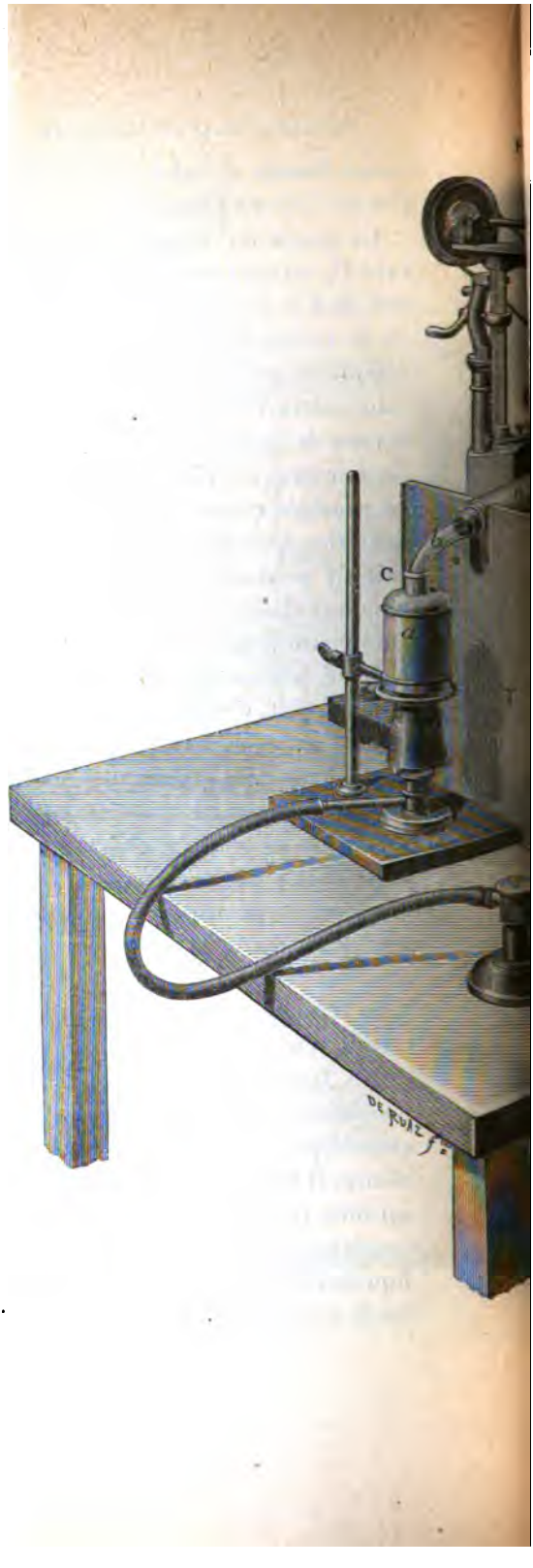
Fig. 1.

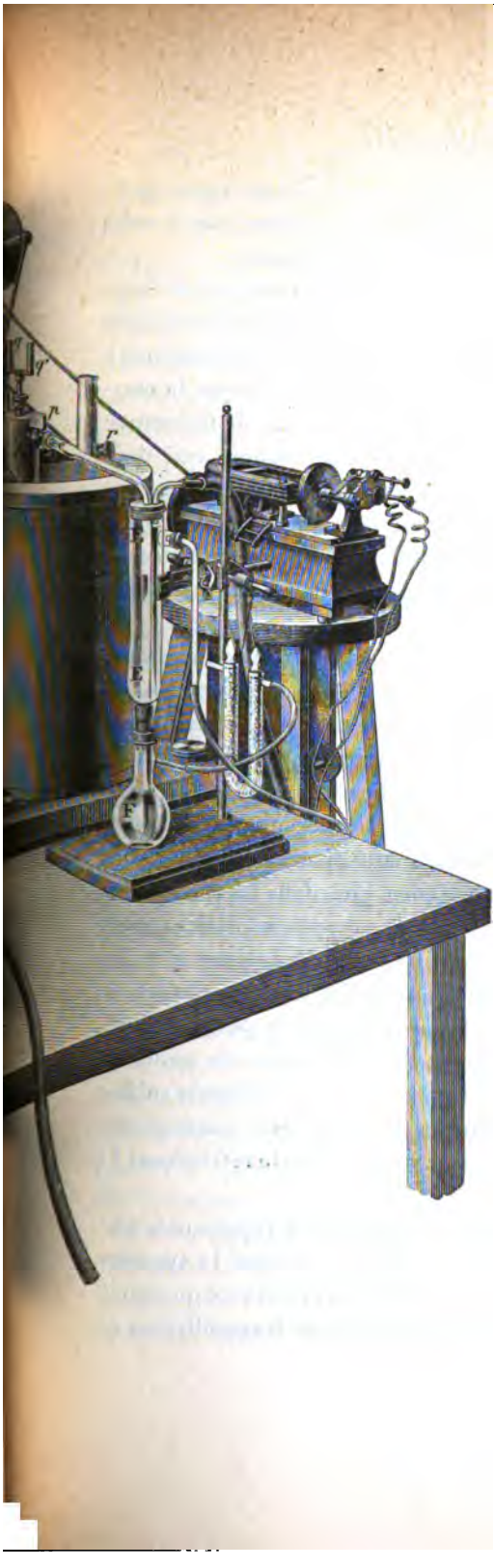


forme donnée au tube central à la forme cylindrique que j'avais d'abord adoptée.

La partie du tube *c*, qui traverse le col du réfrigérant D, est garantie, sur toute sa longueur, contre le contact de l'air extérieur, d'abord par l'enveloppe en feutre de la cornue A (*fig.* 1) et par le bouchon de liège qui remplit le col du réfrigérant, le col émerge de l'eau du calorimètre d'à peu près 3^{mm}, et la distance totale entre le niveau de l'eau et la partie inférieure de la cornue A ne dépasse pas 15^{mm}. Comme, sur ce petit parcours, la vapeur est protégée contre le contact de l'air par une couche de liège très épaisse, j'avais tout lieu de croire qu'il ne pouvait s'y produire de condensation et que la vapeur qui pénétrait dans le réfrigérant n'entraînait avec elle aucune gouttelette liquide; les expériences que j'ai faites sur la chaleur latente de vaporisation de l'eau m'ont prouvé que, en effet, c'était le cas.

Lors de l'expérience, la plus grande partie de la vapeur se condense dans le tube central du réfrigérant D; néanmoins, une certaine quantité reste non condensée : elle en sort par le serpentin *g* qui est soudé à la partie supérieure du tube et y pénètre d'à peu près 2^{cm} et l'entoure en formant un serpentin de huit tours; le tube central ainsi que le serpentin sont en laiton doré très mince, le diamètre intérieur du tube *g* est de 5^{mm}; ce tube se termine dans la boule *i* (*fig.* 1) disposée au-dessous du tube central du réfrigérant, dont elle est absolument séparée; cette boule, faite en laiton très mince, communique avec l'atmosphère au moyen du tube vertical K, dont le bout supérieur dépasse de 1^{cm} le niveau de l'eau. Lors de l'expérience, il est réuni, à l'aide d'un tube de caoutchouc, avec un tube rempli de chlorure de calcium qui est destiné à empêcher tout contact de l'air ambiant humide avec le liquide condensé dans le réfrigérant. Deux pesées, faites à l'aide d'une balance très précise (indiquant les décimilli-


C
DE RUIZ



grammes), l'une avant, l'autre après l'expérience, permettent de déterminer la quantité de vapeur condensée pendant la période principale de l'expérience.

En dehors de la chaleur qui est communiquée à l'eau du calorimètre par la vapeur condensée dans le réfrigérant, elle en reçoit également par l'effet du rayonnement provenant de la cornue A et du col B ainsi que par la conductibilité du tube *c* traversant le bouchon de fermeture du col du réfrigérant; cette quantité de chaleur, qui doit naturellement être déduite de la quantité de chaleur totale reçue par le calorimètre, est déterminée en observant à intervalle de temps égaux la marche du thermomètre du calorimètre pendant les périodes initiales et finales de l'expérience.

Pour m'assurer que toute la vapeur des substances que j'étudiais était, en effet, condensée dans le réfrigérant D et qu'il ne s'en échappait pas par le tube K, j'ai fait, avec chacune des substances étudiées, une expérience préalable pendant laquelle je réunissais le bout du tube K du réfrigérant avec un tube en U rempli d'une substance absorbant la vapeur étudiée. Je me suis assuré, en pesant ces tubes avant et après l'expérience, que, dans les recherches faites sur les alcools éthylique et propylique, il échappait à la condensation dans le réfrigérant D à peine 2^{mgr} de ces substances, tandis que 40^{gr} à 45^{gr} étaient condensés dans le réfrigérant. Pour les alcools dont le point d'ébullition était supérieur à 100°, l'augmentation de poids du tube rempli dans ce cas de pierre ponce et d'acide sulfurique, était encore moindre. On peut, par conséquent, regarder la condensation de la vapeur dans le réfrigérant D comme parfaite.

La disposition générale de l'appareil est représentée sur les *fig.* 1 et 2. Comme on le voit, j'ai adopté le système des enceintes préservatrices de M. Berthelot avec quelques modifications rendues indispensables par les conditions de

l'expérience. Le calorimètre *l* (*fig.* 1), en laiton mince doré, contenait, lors de mes expériences, à peu près 2^{lit} d'eau qui était brassée par un double agitateur vertical *n* (*fig.* 1) mis en mouvement par un petit électromoteur Marcel Deprez représenté sur la *fig.* 2; le calorimètre *l* était isolé sur un triangle en ébonite au milieu d'un cylindre en cuivre plaqué intérieurement d'argent, qui était également isolé dans la cavité de l'enceinte préservatrice O (*fig.* 1). Cette enceinte, contenant 15 litres d'eau, était entourée d'une couche de feutre recouverte d'une feuille mince de laiton nickelé, qui était destinée à garantir le feutre contre l'eau qui aurait pu accidentellement l'humecter, surtout quand, après l'expérience, le réfrigérant D était retiré du calorimètre. Sur le couvercle annulaire, fermant la double enceinte extérieure, sont disposées deux colonnes; une première colonne portant la pince *r* (*fig.* 1) qui est destiné à maintenir la cornue A, et une seconde colonne, moins haute, portant la pince *s* qui sert à fixer le thermomètre *t* plongeant dans le calorimètre (*fig.* 2).

Pour garantir l'eau du calorimètre contre l'effet du rayonnement provenant de la cornue A et du col B, j'ai trouvé utile de le recouvrir d'une planchette en bois, composée de deux moitiés se joignant autour du tube *c* de la cornue A; ces deux planchettes *u* (*fig.* 1) recouvraient toute la cavité intérieure de l'enceinte OO; la surface supérieure de ces planchettes était garantie par une double toile métallique contre le rayonnement des parties échauffées de l'appareil; des ouvertures pratiquées dans les planchettes *u* laissaient passer les tiges du thermomètre *t* et de l'agitateur *n*.

J'ai dû modifier l'enceinte extérieure de l'appareil en l'échancrant de manière à permettre de disposer le col B suivant les conditions de l'expérience, c'est-à-dire que la cornue A fût rapprochée autant que possible du calo-

rimètre; cette échancrure se voit sur les *fig.* 1 et 2. L'eau de l'enceinte extérieure était garantie dans cette échancrure contre l'échauffement, par l'action du col B, en y entreposant une couche de carton d'amiante formant rigole. Enfin, pour préserver l'enceinte extérieure contre l'échauffement produit par le brûleur et le générateur à vapeur C, j'ai disposé un écran T en bois (*fig.* 2) appuyé contre l'enceinte et recouvert du côté du générateur par une plaque de zinc. Cet écran T était muni d'une échancrure que traversait le col B.

La détermination de la chaleur latente de vaporisation, à l'aide de l'appareil qui vient d'être décrit, se faisait de la manière suivante :

Le calorimètre étant mis en place, on y verse à peu près 2^{lit} d'eau dont on détermine exactement le poids en pesant le ballon plein d'eau et après avoir été vidé dans le calorimètre. L'eau que l'on verse dans le calorimètre a une température voisine de celle de l'air ambiant. Le réfrigérant, soigneusement lavé à l'alcool et à l'éther, est pesé, le col *c* étant fermé par un bouchon de caoutchouc et le tube K par un petit tube de caoutchouc muni d'un bout de baguette de verre; cette pesée du réfrigérant avant l'expérience, ainsi que celle que l'on fait l'expérience terminée, doit être opérée avec une grande précision, à un dixième de milligramme. La fermeture du réfrigérant a pour but d'éviter le contact de la substance condensée avec l'air ambiant toujours un peu humide. Ceci fait, on réunit la petite cornue A au réfrigérant que l'on plonge dans le calorimètre *l*, la cornue A est fixée au-dessus du calorimètre par la pince *r*. On met en place le thermomètre *t* qui indique la marche de la température de l'eau du calorimètre durant l'expérience.

Je me suis servi, dans ces recherches, de thermomètres construits par Baudin suivant mes indications. Ils se distinguent des thermomètres calorimétriques ordinaires

par un plus grand volume du réservoir, contenant à peu près 30^{gr} de mercure, ce qui permettait de donner aux degrés de l'échelle une longueur d'à peu près 45^{mm} sans que le canal du thermomètre fût trop fin, et la marche de l'instrument irrégulière; chacune des 50 divisions des degrés de mon thermomètre avait, par conséquent, une longueur presque égale à 1^{mm}; les traits marquant les divisions étaient tracés avec une finesse extrême, et leur épaisseur n'influait que peu sur la lecture des thermomètres; je suis parvenu ainsi à diminuer considérablement un des grands inconvénients de toute lecture thermométrique, qui provient de l'épaisseur des traits comparativement à la distance qui existe entre les divisions. Tout observateur, qui s'est occupé de recherches calorimétriques, sait quelle cause de perturbation présentent les divisions, lors des lectures thermométriques faites quand la marche de la température est devenue tout à fait régulière; le bout de la colonne mercurielle se confond dans le voisinage du trait avec ce dernier; elle est masquée par son épaisseur, ce qui fait que les lectures cessent, dans le voisinage des traits, d'être régulières. Malgré le volume relativement considérable du réservoir, ce thermomètre était très sensible et suivait parfaitement la marche du thermomètre étalon, vérifié au Bureau international des Poids et Mesures, avec lequel il a été comparé. Cette vérification a été faite de demi en demi-degré le long de toute l'échelle du thermomètre, qui ne portait que 7° (de 17° à 24°).

J'ai cru utile de donner ces indications sur le thermomètre que j'ai employé dans mes expériences, car je crois que de pareils instruments à gros réservoirs peuvent être utiles dans bien des recherches calorimétriques. La lecture du thermomètre se faisait de demi en demi-minute à l'aide d'un viseur.

Les substances qui ont servi à mes expériences ont été

soigneusement purifiées par de nombreuses distillations fractionnées; les quantités dont je me suis servi, et qui variaient de 100^{gr} à 250^{gr}, passaient à la distillation entre des limites de température qui ne dépassaient pas 0°,3. Pour la distillation définitive, je me suis servi de thermomètres courts plongés entièrement dans la vapeur; ces thermomètres avaient été soigneusement vérifiés de 5° en 5°. La pureté des substances, sur laquelle j'ai opéré, a été contrôlée par des analyses organiques, dont je donne les résultats dans mon deuxième Mémoire. J'ai toujours conservé les substances destinées aux expériences dans des flacons soigneusement fermés par des bouchons rodés à l'émeri, en contact avec une matière déshydratante, la chaux vive, la potasse fondue, le sulfate de soude fondu, suivant le caractère de la substance qu'il fallait conserver. Pour plus de précaution, le flacon, qui la contenait, était placé sous une cloche à côté d'un vase rempli d'acide sulfurique, et, pour éviter l'action des rayons solaires, la cloche était recouverte d'une étoffe de couleur sombre.

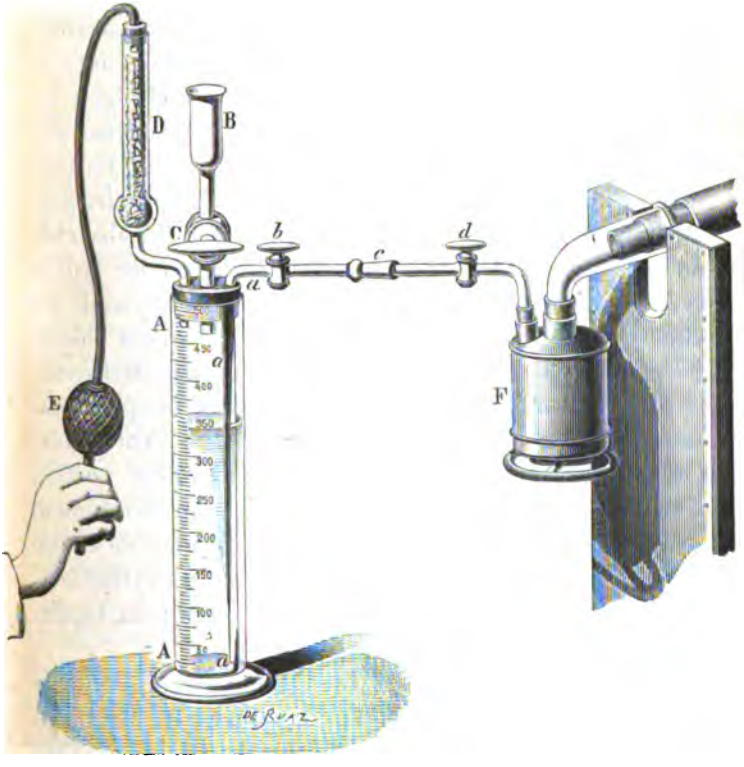
Lors de l'expérience, la cornue F (*fig.* 3) était réunie au col de l'appareil, on y versait par la tubulure latérale une quantité déterminée du liquide à étudier; j'employais pour chaque expérience généralement à peu près 100^{gr}, quelquefois 90^{gr} quand je ne disposais que de peu de substance, mais jamais moins.

Dans des cas spéciaux, lors de la détermination de la chaleur latente de vaporisation de substances très hygroscopiques, de l'alcool éthylique par exemple, j'ai eu recours à la disposition indiquée sur la *fig.* 3.

L'alcool, provenant de la fabrique de Kahlbaum, à Berlin, a été maintenu en ébullition durant quatorze jours consécutifs, ce qui correspondait à cent quarante heures de chauffe, sur de la chaux vive. Le tube du réfrigérant du ballon, dans lequel je chauffai l'alcool, était réuni à un récipient qui ne communiquait avec l'air extérieur que

par un tube rempli de chlorure de calcium, de manière à empêcher tout contact de l'alcool avec l'air extérieur humide. Après cette ébullition prolongée, le bout recourbé

Fig. 3.



du tube de distillation du ballon était séparé de ce récipient, et rapidement introduit dans un bouchon de liège qui fermait l'entonnoir B de l'appareil (*fig.* 3); on ouvrait en même temps le gros robinet C, et l'on faisait distiller l'alcool directement dans le cylindre gradué A. Ce cylindre était fermé par un bouchon de liège traversé par trois tubes de verre; le tube central avec entonnoir B et le gros

robinet C à travers lequel le liquide, en distillant, pénétrait dans le cylindre A, un tube latéral D rempli de chlorure de calcium, auquel était joint une poire de caoutchouc E au moyen de laquelle on pouvait produire une pression sur le liquide qui remplissait le cylindre gradué A; le bout de ce tube D pénétrait à peine au-dessous du bouchon. Enfin le troisième tube *a* descendait jusqu'au fond du cylindre gradué et était recourbé à angle droit au-dessus du bouchon; il portait un robinet *b* et se terminait hors du cylindre par une partie conique rodée. La première portion d'alcool, qui pénétrait dans le cylindre gradué A, pouvait encore contenir un peu d'humidité absorbée au moment où le bout du tube de distillation du ballon avait été introduit dans l'entonnoir B de l'appareil. En effet, il a fallu, pour cela, le détacher du récipient auquel il avait été réuni pendant que l'alcool était en ébullition, et le laisser en contact avec l'air pendant le temps nécessaire pour l'introduire dans le bouchon de l'entonnoir; j'ai rejeté hors du cylindre A cette première portion d'alcool, que je ne pouvais regarder comme absolument anhydre, en comprimant à la main la pomme de caoutchouc E du tube D. Pour faire sortir l'alcool du cylindre A, le robinet *b* du tube *a* avait été ouvert durant un instant et immédiatement refermé après.

J'ai répété cette opération à deux ou trois reprises, après quoi j'ai recueilli l'alcool dans le cylindre A. J'obtenais ainsi une réserve d'alcool, que je pouvais regarder comme anhydre, en quantité suffisante pour deux ou trois expériences; les opérations terminées, je retirais le tube de distillation du ballon à alcool de l'entonnoir B et rapprochais le cylindre A de la petite cornue métallique dans laquelle il fallait faire passer l'alcool sans qu'il y eût contact avec l'air ambiant toujours humide. Avant d'opérer ce transvasement, j'ai fait traverser l'appareil, servant pour la détermination de chaleurs latentes de vaporisation,

par un courant d'air sec qui, avant d'y arriver, passait par plusieurs tubes remplis de chlorure de calcium. Le courant d'air passait par l'ouverture du robinet *d* (*fig.* 3) du tube recourbé qui pénétrait dans la cornue F (*fig.* 3), puis par le col B dans la petite cornue A de l'appareil (*fig.* 1) dont le robinet latéral *p* était en ce moment fermé, l'air descendait par le tube central *cc* de la cornue A dans le réfrigérant et en sortait par l'ouverture supérieure du tube K auquel était également joint un tube rempli de chlorure de calcium. Le courant d'air sec ayant traversé l'appareil durant à peu près 10 minutes, on pouvait être certain que toute trace d'humidité avait disparu et qu'il était rempli d'air desséché. On fermait alors le robinet *d* du tube pénétrant dans la cornue métallique, puis, après avoir soigneusement essuyé le bout rodé *c* et la partie du tube *a* jusqu'au robinet *b*, on joignait les parties rodées des deux tubes, comme on le voit sur la *fig.* 3. Ceci fait, et le robinet *c* fermé, on ouvrait les robinets *b* et *d*, on notait la division du cylindre gradué A à laquelle se trouvait le niveau de l'alcool, et en pressant la poire E on en faisait passer à travers le tube *a* et les robinets *b* et *d* dans la cornue F (*fig.* 3) une quantité déterminée. Le transvasement ainsi opéré, les robinets *b* et *d* étaient refermés; on séparait les parties rodées des deux tubes et le cylindre gradué, qui contenait encore généralement une certaine quantité d'alcool, était conservé pour une nouvelle expérience, sous une cloche dans un espace absolument sec.

La méthode qui vient d'être décrite m'a servi lors de la détermination des chaleurs latentes de vaporisation des alcools éthylique et propylique normal; elle peut, je crois, être appliquée à bien des recherches de Chimie physique faites avec des substances très hygroscopiques.

Ces opérations préparatoires terminées, on allume le

brûleur qui chauffe la petite cornue métallique *a* (*fig.* 2) dans laquelle on a introduit la substance étudiée ; la flamme de ce brûleur peut être augmentée ou diminuée à l'aide d'un régulateur gradué représenté sur la *fig.* 2. Dans cette première période de l'expérience, l'obturateur *dd* est pressé contre le cône de fermeture du tube *cc* de la cornue A (*fig.* 1) et la vapeur qui remplit cette dernière sort par le robinet *p* de la tubulure latérale, dont le bout *e* traverse un bouchon fermant le tube de verre par lequel cette vapeur est amenée au condensateur E. La vapeur, durant ces quelques moments qui précèdent l'expérience, échauffe la cornue A et l'amène à une température égale à la sienne. Durant ce temps, l'agitateur *nn* du calorimètre est mis en mouvement et l'eau brassée d'une manière très régulière. Au bout d'à peu près cinq minutes, on peut regarder l'équilibre de température entre la cornue A et la vapeur comme établi, et on commence à observer la marche du thermomètre *t*, dont on fait la lecture toutes les demi-minutes. On note ainsi les élévations de température de l'eau du calorimètre produites par le rayonnement et la conductibilité des parties chauffées de l'appareil (cornue A et col B et tube *cc*) qui a lieu à cette température du calorimètre.

Immédiatement après la dixième lecture du thermomètre, on relève vivement l'obturateur *dd* en manœuvrant les tiges *qq* ; le pas de la vis qui le porte étant très incliné, l'ouverture du tube *cc* se trouve complètement dégagée en quelques secondes ; un arrêt métallique, établi sur la tige de l'obturateur, venant buter contre la matrice de la vis, en limite la marche. On ferme immédiatement après le robinet *p*, et la vapeur est lancée dans le réfrigérant D (*fig.* 1) dans lequel elle se condense. Toutes ces opérations ne nécessitent que quelques secondes, et on a parfaitement le temps de faire l'observation suivante du

thermomètre qui, en ce moment, marque déjà un relèvement notable. On conduit l'expérience de manière que durant chaque trente secondes la température de l'eau du calorimètre augmente approximativement de 0°,8 et quand elle s'est élevée d'à peu près 3°, ce qui nécessite généralement quatre lectures du thermomètre, on arrête l'arrivée de la vapeur dans le réfrigérant en ouvrant le robinet *p*, abaissant l'obturateur *dd* et en le pressant contre le cône de fermeture du tube *cc*. La vapeur, durant cette troisième période de l'expérience, sort de nouveau de l'appareil ; elle se condense comme durant la première période, dans le réfrigérant E et est recueillie dans le ballon F (*fig.* 2). Après la fermeture du tube *cc* et l'interruption de l'entrée de la vapeur dans le réfrigérant D, la température de l'eau du calorimètre continue encore à augmenter durant huit ou dix intervalles de temps, de quantités qui vont en décroissant; durant ce temps, le liquide condensé dans le réfrigérant cède de la chaleur à l'eau du calorimètre et finit par se mettre en équilibre de température avec elle; l'élévation de température qui se produit pendant ce temps peut atteindre 0°,7 à 0°,8.

Quand le liquide condensé dans le réfrigérant est arrivé à égalité de température avec l'eau du calorimètre, la température de ce dernier continue généralement à monter, mais de quantité absolument constante, l'échauffement de l'eau du calorimètre ne dépendant plus que de la chaleur transmise par les parties de l'appareil qui sont traversées par la vapeur, c'est-à-dire le col B, la cornue A et le tube *cc*.

A partir du moment où cette régularité est atteinte, commence la troisième période de l'expérience qui comprend dix à quinze lectures faites à une demi-minute d'intervalle.

Il eût fallu pouvoir disposer de quantités très considé-

rables de liquide si, durant tout le courant de l'expérience, l'ébullition dans la petite cornue *a* avait eu lieu avec la même intensité que pendant la période principale. J'ai pu heureusement m'assurer par une étude spéciale, que le réchauffement de l'eau du calorimètre produit par les parties de l'appareil qui sont chauffées, est à peu près indépendant de la quantité de vapeur qui passe par le canal B et la cornue A; à condition toutefois que l'appareil reste rempli de vapeur et qu'il en sorte constamment par le robinet *p*.

Cette observation m'a permis de conduire l'expérience de manière à n'employer que relativement peu de liquide.

Durant la première et la troisième périodes, je réglai le robinet du brûleur de manière que la quantité de liquide distillé était moindre que durant la période principale, durant laquelle la vapeur était condensée dans le réfrigérant D (*fig.* 1). Ce n'est que pendant les deux derniers intervalles de la première période que j'augmentais la flamme du brûleur et faisais marcher l'ébullition du liquide de la même manière que lors de la période principale; je prenais cette précaution pour être absolument garanti contre la présence de gouttelettes liquides qui auraient pu être entraînées par le courant de vapeur et pénétrer dans le réfrigérant.

Je me suis assuré du reste que je n'avais pas de crainte à avoir à ce sujet; des expériences comparatives, faites en produisant l'ébullition durant la première période d'une manière rapide ou lente m'ont donné des résultats absolument identiques. En opérant comme il vient d'être indiqué, sur 100^{gr} de liquide versé dans la cornue *a*, 40^{gr} à peu près étaient condensés dans le réfrigérant D, 50^{gr} dans le ballon F du réfrigérant extérieur; cette quantité de substance passait durant les première et troisième pé-

riodes de l'expérience, et à peu près 10^{gr} restaient dans la cornue *a*, car je ne distillais jamais jusqu'à sec, pour ne pas risquer de décomposer la dernière partie de la substance dans la cornue *a*.

L'expérience ainsi terminée, l'appareil était démonté, on essuyait soigneusement la surface extérieure du tube du réfrigérant et le serpentin, et on en faisait la pesée. La différence des deux pesées, faites avant et après l'expérience, donnait la quantité de vapeur dont la condensation avait produit l'élévation de température du calorimètre observé. Après l'expérience, on réunissait le liquide contenu dans le réfrigérant D (*fig.* 2), le ballon F (*fig.* 2) et celui qui était resté dans la cornue métallique *a* (*fig.* 2). Si le liquide, ainsi recueilli après plusieurs expériences, se trouvait altéré, par exemple légèrement coloré, on le redistillait pour le faire servir à une nouvelle série de recherches.

Après chaque expérience, même dans le cas où l'on opérait sur la même substance, la cornue A et le réfrigérant D ont été plusieurs fois lavés d'abord à l'alcool, puis à l'éther, et soigneusement desséchés dans un courant d'air sec; une pesée du réfrigérant indiquait que l'appareil était absolument débarrassé de toute trace de liquide et entièrement desséché.

Calcul des expériences.

Dans l'état actuel de la Science, malgré un grand nombre de recherches exécutées avec beaucoup de soin et d'habileté, la relation entre la température et la chaleur spécifique de l'eau ne peut pas encore être regardée comme définitivement établie. Les nombres, trouvés par les divers expérimentateurs, diffèrent entre eux de quantités considérables; c'est pourquoi il me paraît indispensable

de donner actuellement toutes les indications nécessaires pour que les expériences, faites dans l'état présent de nos connaissances, puissent être recalculées quand cette relation sera enfin établie. Pour que cela soit possible, il faut indiquer pour chaque série de recherches : la formule au moyen de laquelle la chaleur spécifique de l'eau à la température de l'expérience a été calculée, le poids de l'eau, la valeur en eau de l'appareil, la température à laquelle l'expérience a été faite, l'élévation de température qui s'est produite et la quantité de vapeur condensée. Dans mes expériences, je me suis toujours servi de la formule donnée par Regnault pour la relation entre la chaleur spécifique de l'eau et la température; j'ai opéré à des températures voisines de 18°, la valeur en eau du calorimètre et autres pièces de l'appareil échauffées pendant l'expérience = 83, et je remplissais mon calorimètre d'à peu près 1950^{gr} d'eau(à 0^{gr}, 5 près). Je donnerai, du reste, dans un deuxième Mémoire toutes les indications nécessaires à ce sujet.

Durant ces expériences, j'ai soigneusement veillé à ce que la température de la pièce dans laquelle je travaillais ne variât pas d'une manière sensible, ce qui, du reste, était facile à réaliser; la chambre de travail, que l'Université de Moscou avait mise à ma disposition, étant très spacieuse et présentant toutes les conditions nécessaires pour qu'une température absolument stable puisse y être facilement établie. Pour contrôler cette température, j'avais disposé, à proximité immédiate du calorimètre, un thermomètre enregistreur.

Comme je l'ai déjà indiqué, l'expérience comprend trois périodes :

a. La période initiale qui, elle-même, est précédée de quelques minutes d'échauffement, durant lesquelles le thermomètre du calorimètre n'est pas observé; la période

initiale commence au moment où la cornue métallique A et le col B ont pris la température de la vapeur étudiée, elle occupe 5 minutes, c'est-à-dire 10 intervalles de lecture, après lesquels commence la période principale.

b. Au début de la période principale, la vapeur est dirigée dans le réfrigérant, dans lequel elle se condense; après 3 ou 4 lectures du thermomètre, la température de l'eau du calorimètre ayant monté de 3° à 3°,5, on ferme la communication avec le réfrigérant et l'on condense la vapeur en dehors de l'appareil; il s'écoule encore 6 et même 8 minutes avant que le liquide condensé dans le réfrigérant arrive à se mettre en équilibre de température avec l'eau du calorimètre; c'est au moment où le thermomètre commence à monter d'une manière absolument régulière d'une lecture à l'autre (cas général) que commence la troisième et dernière période d'observations, qui se composent également d'une dizaine de lectures toujours à une demi-minute d'intervalle.

En opérant de la manière qui vient d'être décrite, nous pouvons avoir la certitude absolue qu'au commencement de la troisième période, toute la chaleur que la vapeur dégage dans sa condensation et que le liquide formé abandonne, pour se mettre en équilibre avec l'eau du calorimètre, est, en effet, transmise à ce dernier, et que les élévations de température régulière observées durant la troisième période (cas général) proviennent exclusivement de l'action des rayonnements et de la conductibilité de la cornue métallique A du tube *cc* et du col B (*fig*. 1) de l'appareil.

Il y avait à retrancher de la quantité totale de chaleur transmise au calorimètre celle provenant de ces causes et à calculer la correction correspondant à l'effet de cet échauffement.

Comme, durant toute l'expérience, rien n'a été changé

aux conditions extérieures, comme la vapeur a circulé constamment dans l'appareil durant les trois périodes de lectures, comme la température de la cornue métallique A et du col B (*fig.* 1) n'a pas varié, il est évident que les mêmes quantités de chaleurs ont été constamment transmises au calorimètre par conductibilité et rayonnement; seulement l'effet de cet échauffement se manifeste d'une manière différente durant la première période de l'expérience, quand l'eau du calorimètre a une température voisine de 18° et, lors de la dernière période, quand elle monte de plusieurs degrés; il est évident que la perte de chaleur du calorimètre par rayonnement est plus grande durant cette dernière période que durant la première.

On voit, d'après cet exposé des conditions dans lesquelles ces expériences ont été faites, qu'elles étaient identiques à celles indiquées par Regnault pour le calcul des quantités de chaleur reçues ou perdues par le calorimètre durant une expérience calorimétrique, et j'ai pu me servir, pour calculer la quantité de chaleur transmise au calorimètre par les parties de l'appareil que traversait la vapeur de la formule connue sous le nom de *Regnault Pfaundler*.

Il était évident que, dans le cas actuel, les quantités V et V_1, c'est-à-dire les vitesses de refroidissement durant la première et la troisième période, pouvaient être négatives et la correction avait, la plupart du temps, également une valeur négative, n'étant généralement pas une correction pour le refroidissement du calorimètre durant l'expérience, mais une correction pour son échauffement, et devait être retranchée de la quantité totale de chaleur que le calorimètre avait acquise. Cette correction, faible pour les substances dont le point d'ébullition était peu élevé, prenait une valeur assez importante pour celles qui dis-

tillaient vers 100° et au-dessus; elles variaient, du reste, jusqu'à un certain point, suivant la manière dont l'expérience était conduite. J'ai trouvé que, pour l'eau, cette correction arrivait à être égale à 1,3 pour 100 de la quantité totale de chaleur absorbée par le calorimètre.

Pour l'alcool amylique de fermentation, elle formait jusqu'à 2,6 pour 100, tandis que pour l'alcool propylique normal elle n'était que de 0,3 à 0,6 pour 100. J'ai observé le même fait pour les acétones. Ainsi, pour l'acétone dipropylique, dont le point d'ébullition était voisin de 140°, la correction pour l'échauffement atteignait jusqu'à 3 pour 100, tandis qu'elle était à peine de 0,4 pour 100 pour l'acétone méthyléthylique. Le même fait s'est répété lors de l'étude des éthers diéthyl et diméthylcarboniques; pour le premier, la correction formait presque 2 pour 100 de la chaleur totale transmise; pour le second, à peine à 0,6 pour 100; enfin, pour le décane, dont le point d'ébullition était le plus élevé de toutes les substances que j'ai étudiées, la valeur de la correction a quelquefois dépassé 5 pour 100.

Comme on le voit, la valeur de cette correction pour l'échauffement est loin d'être toujours négligeable, et la peine que j'ai prise en construisant mon appareil de manière à pouvoir la calculer avec précision n'a pas été perdue.

Pour indiquer le degré de précision que j'ai atteint à l'aide de l'appareil et de la méthode qui viennent d'être décrits, je citerai les résultats que j'ai obtenus pour la chaleur latente totale de vaporisation de l'eau, et je les comparerai à ceux que j'ai calculés d'après la formule donnée par Regnault. $\lambda = 606{,}5 + 0{,}305\,T$, où T est la température d'ébullition de l'eau à la pression barométrique qui existait durant l'expérience.

Données de l'expérience.	Calculé d'après la formule Regnault.	Différences avec la formule.
637,27	636,96	+ 0,05 pour 100 en plus.
635,59	637,01	0,26 pour 100 en moins.
637,64	637,01	0,10 pour 100 en plus.
638,53	637,01	0,23 pour 100 en plus.

Comme on le voit, la plus grande différence, entre les nombres que j'ai trouvés par expérience et ceux calculés d'après la formule Regnault, ne dépasse pas 0,26 pour 100; les nombres que j'ai obtenus étant tantôt plus, tantôt moins grands que ceux trouvés par les calculs, ce qui doit être regardé comme un résultat absolument satisfaisant. Il faut remarquer, du reste, que les expériences faites par Regnault, et dont il a déduit la formule qui vient d'être employée, ont donné des nombres différant entre eux au moins autant que ceux qui résultent de mes expériences. Ainsi, pour la chaleur totale de la vaporisation de l'eau à la pression d'une atmosphère, Regnault a trouvé des valeurs variant de 635,6 à 638,4.

La différence entre ces nombres est à peu près la même que celle que j'ai obtenue dans mes expériences, en opérant à une même pression barométrique; en effet, pour la pression barométrique $H_0 = 760^{mm},67$, j'ai trouvé pour la chaleur totale de vaporisation de l'eau les nombres suivants :

1.....	635,39
2.....	637,64
3.....	635,53

SUR LA DÉTERMINATION THERMOCHIMIQUE DE L'ÉQUIVALENT DES ACIDES ET DES BASES;

PAR M. BERTHELOT.

1. Il paraît utile de signaler ici les méthodes thermochimiques à l'aide desquelles on peut déterminer l'équivalent des acides et des bases, *sans recourir à aucune autre donnée;* c'est-à-dire sans que l'on connaisse ni la formule, ni la composition de l'acide, ou de la base. On peut tirer d'ailleurs de ces méthodes un précieux appui pour la discussion des formules elles-mêmes. Elles concernent essentiellement les acides et les bases à fonction simple et bien définie; mais elles n'exigent nullement, comme les méthodes électrolytiques et beaucoup d'autres, que l'acide, la base et le sel, soient tous trois employés à l'état de dissolution aqueuse, et elles s'appliquent également aux acides, aux bases et aux sels insolubles, toutes les fois du moins que l'on peut opérer sur ces corps par voie humide.

Voici comment on procède.

2. Commençons par le cas d'un sel soluble, formé par un acide et une base solubles; tous deux étant supposés doués, je le répète, d'une fonction simple et bien définie.

On prend un poids déterminé de l'acide, p, poids quelconque d'ailleurs, et répondant à sa formule brute, s'il y a lieu : ce qui n'est pas indispensable. On le dissout dans l'eau, de façon à obtenir une liqueur d'un volume également déterminé, deux litres par exemple. On en prend une quantité connue, soit un demi-litre; on y verse un volume donné d'une solution titrée de potasse, $KOH = 2^{lit}$, soit 100^{cc}; et on mesure la chaleur dégagée q_1, laquelle répond à $\frac{1}{20}$ d'équivalent. On ajoute à la liqueur

100^{cc} de la même solution alcaline, et on mesure la chaleur q_2, et ainsi de suite. En général, et toutes les fois qu'il s'agit d'un acide fort, on finira par atteindre ainsi un terme q_n, tel qu'une nouvelle addition de potasse ne produit plus de changement thermique appréciable. Ce terme répond à l'épuisement de l'aptitude de l'acide à se combiner avec la potasse. La chaleur totale de combinaison ainsi mesurée est le quart de celle que produirait le poids p: cette dernière est donc égale à $(q_1 + q_2 + \ldots + q_n) \times 4$. Elle représente la combinaison avec $(4n \times 100^{cc})$ de la liqueur alcaline. Or l'équivalent E de l'acide répond à la combinaison de 2^{lit} de la dissolution alcaline : on a donc

$$E = \frac{2000}{400n} p = \frac{5p}{n},$$

avec une approximation égale à $\frac{1}{n}$.

Ceci suppose que la proportion de potasse employée dans le premier essai ne surpasse pas celle qui est nécessaire pour saturer le poids inconnu E; autrement, q_2, q_3, ... seraient nuls : ce qu'il est facile de reconnaître.

Dans ce cas, il conviendrait de répéter les essais avec un poids d'acide 3 ou 4 fois aussi considérable, c'est-à-dire au moyen d'une liqueur plus concentrée ou occupant un volume plus considérable; la concentration étant limitée, d'ailleurs, par cette condition qu'une dilution ultérieure de la liqueur acide ne dégage pas de chaleur sensible.

En tous cas, pour pousser l'approximation plus loin, il faut recourir à un nouvel essai sur le même volume de la même solution acide : on ajoutera tout d'abord $100^{cc} \times n$ de la liqueur alcaline; puis des proportions fractionnées par 10^{cc} de la même liqueur, en mesurant chaque fois la chaleur dégagée : ce qui fournira la valeur de E, cette fois avec une précision égale à $\frac{1}{10n}$.

La précision peut être ainsi augmentée indéfiniment; en principe, du moins, car, en pratique, elle a pour limite le degré de sensibilité des mesures calorimétriques, lequel dépend du poids p et de la quantité d'eau employée.

On pourrait d'ailleurs renverser l'ordre des expériences précédentes. Par exemple, on prend un volume déterminé de la solution de potasse, KOH $= 2^{lit}$, un demi-litre par exemple, et l'on y ajoute 100^{cc} de la solution acide (p + eau $= 2^{lit}$); on mesure la chaleur dégagée q'_1. On ajoute de nouveau 100^{cc} de la solution acide, ce qui fournit q'_2, et ainsi de suite, jusqu'au moment où une nouvelle addition d'acide ne dégage plus de chaleur sensible. La chaleur totale, qui répond à un équivalent, KOH, sera $(q'_1 + q'_2 + \ldots + q'_{n'}) \times 4$; le poids équivalent, P, de l'acide sera dès lors compris entre $\frac{p}{20} \times n'$ et $\frac{p}{20} \times (n'+1)$.

Ceci suppose que le volume initial de la potasse, KOH, soit 100^{cc} dans l'exemple cité, a été choisi de façon à ne pas surpasser celui qui est nécessaire pour répondre au poids équivalent, P, de l'acide : on reconnaîtra qu'il en serait ainsi si q'_2, q'_3 étaient nuls. Dans ce cas, on doit doubler ou tripler la quantité initiale de l'acide, ou bien opérer avec de la potasse plus étendue.

Quoi qu'il en soit, une nouvelle série d'essais, avec des proportions d'acide fractionnées par 10^{cc}, déterminera la valeur de P, avec une précision dix fois plus grande, etc.

L'équivalent E étant ainsi déterminé, le poids moléculaire M devra l'être par d'autres procédés, d'ordre physique ou chimique, et le quotient $\frac{M}{E}$ déterminera la valence.

3. Examinons maintenant les quantités de chaleur dégagées par l'addition des fractions successives de potasse, rapportées si l'on veut chacune à un dixième d'équivalent, soit q_1, q_2, q_3, ... Ces quantités seront égales entre elles, ou sensiblement, pour les acides monovalents. Pour les acides polyvalents, elles le seront également, si la

neutralisation des valences successives représente un phénomène semblable (acides à fonction simple).

4. Au contraire, elles varieront, le plus souvent en décroissant, si les valences répondent à des fonctions différentes.

La discussion devient alors plus délicate; mais, par contre, on peut tirer de la marche de ces variations des conclusions intéressantes, comme je l'ai montré, pour les acides-phénols, pour l'acide phosphorique, ainsi que pour le cas des acides faibles et des bases faibles; circonstance où il devient nécessaire de tenir compte de la chaleur absorbée par la dilution de leurs sels solubles, c'est-à-dire par leur décomposition progressive ou dissociation, due à l'influence de l'eau; dissociation facile à mettre en évidence, lorsqu'on opère en présence de quantités d'eau variables. On tire de là de nouveaux caractères, propres à définir les fonctions multiples des corps et la stabilité relative de leurs combinaisons.

5. Les mêmes règles s'appliquent à la détermination de l'équivalent d'une base soluble, à fonction simple : il suffit d'examiner le dégagement de chaleur produit dans sa réaction sur un équivalent d'un acide bien défini, tel que l'acide chlorhydrique.

6. Les faits et les règles que je viens d'exposer concernent les sels solubles, formés par l'union des bases solubles avec les acides solubles. Quelques observations sont nécessaires pour leur application aux corps insolubles. Soit un *acide* monovalent *insoluble,* ou peu soluble, l'acide benzoïque par exemple, formant des sels solubles avec une base soluble : ce cas est fréquent en Chimie organique.

Pour un tel acide, la chaleur dégagée, par sa dissolution dans une solution alcaline employée en excès, sera proportionnelle au poids de l'acide employé, tant que la limite de neutralisation ne sera pas atteinte.

Au delà de ce terme, on observera seulement les petites

variations thermiques dues à la formation des sels acides, s'il y a lieu; ou à la dissolution de petites quantités d'acide, solubles par elles-mêmes dans l'eau. En négligeant ces dernières, on voit que la limite de neutralisation sera accusée par le point où cesse le dégagement de chaleur.

Si l'acide est un acide monovalent normal, les quantités de chaleur dégagées jusque-là seront proportionnelles à son poids.

Il en sera de même, s'il est polyvalent avec similitude des fonctions acides.

Mais, si les fonctions étaient différentes, elles se traduiraient encore, comme dans le cas des acides solubles, par l'inégalité des dégagements de chaleur successifs.

7. Supposons maintenant une *base insoluble,* telle qu'un oxyde métallique, ou bien certains alcalis hydrocarbonés, donnant naissance à des sels solubles, par leur union avec des acides également solubles. Si la fonction de la base est unique, sa dissolution dans un acide monovalent fournira des quantités de chaleur proportionnelles au poids de la base, tant qu'on n'atteindra pas son poids équivalent : précisément comme dans le cas inverse de l'acide benzoïque. Mais, au delà, il pourra se former des sels basiques, solubles ou insolubles, dont l'existence sera d'ailleurs annoncée par la variation des phénomènes thermiques.

Les phénomènes thermiques traduiront également, le cas échéant, la multiplicité des fonctions d'une base en Chimie organique.

Enfin, ils sont propres à définir les changements de constitution (condensation, hydratation) des oxydes précipités, d'après la mesure de la chaleur dégagée lorsqu'on essaye de les recombiner ultérieurement avec les acides; c'est ce que montre l'étude spéciale des sels chromiques et ferriques. On voit quelles ressources sont offertes par la

Thermochimie, pour établir ou vérifier la constitution des corps.

8. La formation des *sels insolubles* donne lieu également à des observations intéressantes. Dans le cas d'un acide monovalent soluble, tel que l'acide chlorhydrique uni avec l'oxyde d'argent, la formation du chlorure d'argent donne lieu à des dégagements de chaleur proportionnels, soit au poids de l'acide, si ce dernier est insuffisant; soit au poids de la base, s'il est en excès. Mais il faut pour cela que le précipité acquière tout d'abord son état définitif. Dans le cas où cet état varie, comme il arrive pour le bromure et l'iodure d'argent, ou bien pour l'iodure de mercure en certaines circonstances, les calculs précédents ne seraient plus applicables.

Ils ne le sont pas non plus pour les sels insolubles des acides polyvalents, à cause de la formation des sels acides, solubles ou insolubles, mais dissociables par l'action de l'eau. Mais ce n'est pas ici le lieu d'entrer dans cette étude, encore fort obscure et étrangère d'ailleurs au problème qui nous occupe ici. Il suffira d'avoir défini les principes généraux d'une méthode applicable aux sels stables et qui les caractérise.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DISPERSION ET DE LA RÉFRACTION DES GAZ;

PAR M. F. PERREAU.

Une radiation lumineuse est caractérisée par sa période de vibration T. La vitesse V avec laquelle elle se propage et, par suite, sa longueur d'onde $\lambda = VT$ dépendent du milieu dans lequel se fait la propagation.

Comme il résulte des observations astronomiques, en particulier de ce fait que les étoiles à éclat variable conservent la même teinte, que la vitesse U des différentes radiations est la même dans le vide, on peut encore définir les radiations lumineuses par leur longueur d'onde $\lambda = UT$ dans le vide.

On ne peut pas mesurer directement les longueurs d'onde dans le vide.

Grâce aux propriétés des ondes lumineuses, on a pu assez facilement comparer les longueurs d'onde dans l'air, mais plus difficilement, à cause de leur extrême petitesse, les mesurer.

M. A. Michelson (1) vient de réaliser cette mesure dans des conditions d'exactitude extraordinaires et a pu dire que, dans 1^m, il y avait 1 553 164 ondes de la lumière rouge du cadmium dans l'air à 15° C. et sous la pression de $0^m,76$ de mercure.

Ce nombre est donné à $\frac{1}{2}$ onde près, c'est-à-dire à $\frac{1}{3000000}$ de sa valeur.

(1) ALB.-A. MICHELSON et E. MORLEY, *Americ. Journal*, t. XXXVIII, p. 181; 1889.

ALB.-A. MICHELSON, *Ibid.*, t. XXXIX, p. 115; 1890.

Pour faire la réduction au vide, la connaissance du rapport

$$\frac{\lambda \text{ vide}}{\lambda \text{ air}} = \frac{U}{V} = n$$

s'impose avec une approximation égale, c'est-à-dire que, dans l'indice de réfraction n de l'air pour la radiation considérée, le septième chiffre décimal doit être connu à trois unités près.

Pour pouvoir passer d'une radiation à une autre, on sera obligé de connaître l'indice de réfraction de la nouvelle radiation.

On se trouve donc amené à déterminer :

1° L'indice de réfraction d'une radiation déterminée D_1 par exemple;

2° Le rapport des réfractions $\frac{n'-1}{n-1} = R$ correspondant à deux radiations λ' et λ, ou encore la dispersion

$$d = \frac{n'-n}{n-1} = R - 1.$$

D'ailleurs, la connaissance de R ou de d présente un grand intérêt en elle-même : elle permet en effet de soumettre au contrôle de l'expérience les différentes théories que l'on peut proposer pour expliquer la marche de la lumière dans un milieu pondérable.

Cette dispersion des gaz, que M. Mascart a montrée être du même ordre de grandeur que la dispersion de liquides comme l'eau ou de solides comme le verre, est d'autant plus intéressante qu'elle est relative aux milieux pondérables les plus simples. J'ai donc déterminé, et c'est le but essentiel du présent Travail, cette dispersion pour différents gaz : l'air, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, l'acide carbonique.

Ayant obtenu tous les éléments nécessaires pour calcu-

ler la réfraction de chacun de ces gaz, j'ai, de plus, cru devoir faire cette détermination.

En même temps que j'avais ainsi un précieux contrôle de mes expériences, je trouvais des nombres dont la précision me semble être du même ordre que celle des nombres déjà donnés par les précédents expérimentateurs.

Ce Travail a été effectué au laboratoire de Physique du Collège de France, sous la direction de M. Mascart, qui me permettra de lui exprimer toute ma reconnaissance pour les bienveillants conseils qu'il m'a donnés dans le cours de ces expériences.

La réfraction des gaz a fait l'objet de nombreux travaux entrepris, les uns pour donner aux astronomes des constantes qui leur permettent de corriger leurs observations de la réfraction atmosphérique, les autres pour vérifier la constance du rapport $\frac{n^2-1}{d}$ que l'on peut établir soit dans la théorie de l'émission, soit dans la théorie des ondulations avec des hypothèses d'ailleurs contestables.

Deux méthodes ont été employées dans cette étude :

1° La méthode du prisme;

2° La méthode interférentielle.

La méthode du prisme a été employée par Biot et Arago (1), plus tard par Dulong (2); leurs expériences sont décrites dans tous les Traités classiques; il est donc inutile d'en parler, mais comme, au cours de mes expériences MM. Kayser et Runge ont publié une détermination des indices de l'air pour différentes radiations avec

(1) Biot et Arago, *Mémoires de la première Classe de l'Institut*, t. VIII, p. 301; 1806.

(2) Dulong, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXI, p. 154; 1826.

cette méthode (¹), j'indiquerai quelle précision ils ont pu obtenir.

MM. Kayser et Runge opèrent de la façon suivante :

Un faisceau lumineux est diffracté par un réseau concave de Rowland et vient donner un spectre pur sur une plaque photographique située au foyer du réseau.

Des raies produites dans le spectre donnent des points de repère.

Sur la moitié inférieure du faisceau diffracté, on interpose au minimum de déviation un prisme d'air dont l'arête réfringente est parallèle aux traits du réseau. Ce prisme d'air, où la pression est différente de la pression atmosphérique, dévie les diverses radiations et l'on a sur la plaque photographique deux spectres décalés un peu l'un par rapport à l'autre.

La distance e entre deux raies correspondantes et la distance l de la plaque photographique au prisme donnent la déviation D produite par le prisme.

On mesure en outre l'angle A du prisme et l'on a la réfraction par la relation

$$n - 1 = \frac{D}{2 \operatorname{tang} \frac{A}{2}}.$$

Il est inutile de dire que les plaques de verre qui ferment le prisme d'air sont elles-mêmes prismatiques et donnent une déviation des raies. On l'élimine en prenant la différence des déviations produites par le prisme pour deux pressions différentes.

On voit que, toutes choses égales d'ailleurs, $n - 1$ est proportionnelle à la déviation e marquée sur la plaque

(¹) *Annalen der Physik und Chemie*, Band XX, Heft 2, p. 293-316; 1893.

photographique et l'on a

$$\frac{n'-1}{n-1} = R = \frac{e'}{e},$$

$$d = \frac{e'}{e} - 1.$$

MM. Kayser et Runge mesurent e avec une machine à diviser.

Pour une seule radiation, on aurait cette longueur à $\frac{1}{100}$ près de sa valeur; mais, en faisant la détermination de e pour plusieurs radiations en même temps, MM. Kayser et Runge croient pouvoir donner ces déviations à $\frac{1}{1000}$ près de leur valeur.

Sans discuter ce point, on voit que R est seulement connu à $\frac{3}{1000}$ près, c'est-à-dire que, dans R et par suite dans d, le troisième chiffre décimal peut seul être connu à deux unités près, ce qui n'est pas suffisant dans cette étude.

La réfraction relative à une radiation est donnée par

$$n - 1 = \frac{\frac{e}{l}}{2 \operatorname{tang} \frac{A}{2}},$$

En remarquant que $n - 1$ est environ 3×10^{-4}, une erreur de $\frac{1}{1000}$ sur e entraîne déjà à elle seule une erreur absolue sur $n - 1$ de

$$\frac{3 \times 10^{-4}}{1000} = 3 \times 10^{-7},$$

c'est-à-dire une erreur de trois unités sur le septième chiffre décimal.

Il ne semble donc pas que la méthode du prisme, même avec le dispositif ingénieux de MM. Kayser et

Runge, puisse donner des résultats supérieurs à ceux déjà connus. En outre, MM. Kayser et Runge se sont heurtés aux difficultés qu'on rencontre dans ce genre d'expériences. Si la température de l'air contenu dans le prisme leur paraît bien connue, ils signalent que la pression ne restait pas constante pendant la durée d'une expérience, et que l'air employé n'était pas desséché, ce qui entraîne une correction toujours incertaine relative à la vapeur d'eau.

La méthode interférentielle employée par Arago (1), Jamin (2), M. Fizeau, M. Mascart, apparaît au premier abord comme devant fournir des résultats plus précis; malheureusement, on rencontre dans cette méthode des difficultés matérielles d'installation qui en rendent l'emploi si délicat que Jamin avait pu donner à sa détermination de la réfraction des gaz, où, faisant interférer avec les deux miroirs de Fresnel deux faisceaux lumineux traversant deux tubes de 1^{mm} de longueur remplis de gaz sec, il déterminait avec un compensateur la différence de marche produite par la variation de pression dans l'un des tubes, la conclusion suivante :

« Si la mesure de l'indice des gaz par les interférences ne le cède pas en exactitude aux méthodes déjà employées, elle ne peut certainement être vantée comme étant plus précise. On voit aisément qu'un changement de pression de 1^{mm} produit un déplacement de 0,6 de frange. Or, à cause des difficultés de toute nature que l'on rencontre dans ces recherches, à cause surtout de la trépidation des franges, on peut à peine mesurer le déplacement à $\frac{1}{2}$ frange près. »

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. I, p. 1; 1821.

(2) JAMIN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLII, p. 282; 1850, et t. LII, p. 163 et 171; 1858.

M. Mascart (¹) a triomphé de ces difficultés et, dans son grand travail d'ensemble sur la réfraction des gaz, il a étudié la variation de $n - 1$ avec la pression, avec la température et aussi avec la longueur d'onde.

Dans ses expériences, en effet, les radiations auxquelles se rapportaient les mesures étaient nettement définies, ce dont ne s'était pas préoccupé Jamin qui employait une source de lumière blanche et se contentait d'observer avec un verre rouge.

La connaissance de la longueur d'onde de la radiation dont on détermine la réfraction est en effet essentielle.

Pour y arriver, on peut, soit, comme avait fait Ketteler, comme ont fait depuis MM. Chappuis et Rivière, M. Benoît, employer une source de lumière monochromatique; soit, comme a fait M. Mascart, et c'est la méthode la plus sûre et la plus commode quand on veut étudier la dispersion, prendre une source de lumière blanche et produire un spectre cannelé.

Supposons qu'au moyen de deux faisceaux présentant une différence de marche on ait produit un spectre cannelé et qu'on ait pointé le réticule de la lunette sur la radiation du spectre dont la longueur d'onde est λ.

Faisons passer d'une manière continue l'indice de réfraction pour la radiation λ d'un milieu d'épaisseur e traversé par l'un d'eux, de la valeur N à la valeur n; la différence de marche a varié de $(N - n)e$. Cette variation s'étant produite graduellement, il y a eu au point λ du spectre alternativement un maximum ou un minimum de lumière, autant de fois qu'il y a de λ dans $(N - n)e$, de sorte qu'on a vu passer en ce point, dans un certain sens,

(¹) E. MASCART, *Ann. sc. de l'École Normale sup.*, 2e série, t. VI, p. 9; 1877. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVIII, p. 617, 679, 801; 1874, et t. LXXXVI, p. 321, 1182; 1878.

un nombre f de franges donné par

$$(N - n)e = f\lambda.$$

La connaissance de f nous donne la variation d'indice $N - n$, relatif à la radiation λ.

Pour une autre radiation λ' on aurait de même

$$(N' - n')e = f'\lambda'.$$

Le rapport des variations d'indice $\frac{N' - n'}{N - n}$ est donc donné par le rapport $\frac{f'\lambda'}{f\lambda}$.

Mais il est difficile de compter à la fois f et f' dès que ces nombres deviennent un peu grands, et il serait fastidieux autant que peu commode de recommencer l'expérience exactement dans les mêmes conditions pour avoir f'. On y arrive plus simplement au moyen de la remarque suivante :

Soit m le nombre de franges comprises entre les deux points λ et λ' du spectre au début de l'expérience. Si $p\lambda$ est la différence de marche Δ relative à la radiation λ, $(p + m)\lambda'$ est la différence de marche Δ' relative à la radiation λ' et l'on a

$$m = \frac{\Delta'}{\lambda'} - \frac{\Delta}{\lambda}.$$

A la fin de l'expérience, lorsqu'il a passé f franges sur la raie λ, f' sur la raie λ', il y a entre les deux points λ et λ' du spectre un nombre m_1 de franges donné par

$$m_1 = \frac{\Delta'_1}{\lambda'} - \frac{\Delta_1}{\lambda},$$

Δ'_1 et Δ_1 étant les nouvelles valeurs des différences de marche.

La différence

$$\delta = m - m_1$$

est donnée par

$$\delta = \frac{\Delta' - \Delta'_1}{\lambda'} - \frac{\Delta - \Delta_1}{\lambda},$$

c'est-à-dire que

$$\delta = f' - f.$$

Ainsi donc, pour avoir le nombre de franges qui a passé en un point λ' du spectre, il suffit d'ajouter à f le nombre δ, différence des nombres de franges comprises entre les deux raies λ et λ', au début et à la fin de l'expérience.

Pour avoir un spectre cannelé, M. Mascart a eu recours au phénomène des bandes de Talbot.

Une fente F éclairée, placée au foyer principal d'un collimateur, donne un faisceau de lumière parallèle qui tombe sur une bilame de M. Fizeau. Les deux moitiés du faisceau sont ainsi déplacées à droite et à gauche par la réfraction et cheminent parallèlement entre elles en traversant deux tubes à gaz placés côte à côte. A la sortie de ces tubes, elles tombent sur la seconde bilame qui les ramène au contact : le faisceau ainsi reconstitué est reçu sur un système de prismes réfringents; on observe avec une lunette pointée sur la fente F placée en avant de tout l'appareil.

Les points de repère dans le spectre étaient obtenus en faisant éclater une étincelle d'induction entre deux fils de cadmium placés devant la fente F. M. Mascart a obtenu les résultats suivants :

Lorsque la pression du gaz varie, on peut représenter la réfraction par la formule

$$n - 1 = \alpha H(1 + \beta H),$$

α et β étant deux coefficients constants.

Si l'on veut représenter la densité du gaz par une formule analogue

$$d = \alpha' H(1 + \beta' H),$$

il arrive que les deux coefficients β et β' sont du même

ordre de grandeur, varient dans le même sens, de sorte que M. Mascart conclut en disant que ses expériences vérifient la constance du rapport $\frac{n-1}{d}$, lorsque d varie par suite d'une variation de pression.

Lorsque la température varie, $n-1$ varie en raison inverse du binome $1+\gamma t$, γ ayant une valeur que M. Mascart a trouvée un peu différente du coefficient de dilatation.

En même temps M. Mascart a déterminé la dispersion des différents gaz dont il étudiait la réfraction.

MM. Chappuis et Rivière (1) ont étudié de nouveau la variation de $n-1$ avec la densité en opérant à des pressions plus élevées.

Ils employaient les franges de Jamin en lumière monochromatique. Leurs expériences vérifient la constance du rapport $\frac{n-1}{d}$, sans déterminer d'une façon plus précise cette constante; ils comptaient cent franges seulement, alors que M. Mascart en comptait 300, et leur variation de pression est certainement moins bien déterminée, de sorte que la valeur moyenne de la constante $\frac{n-1}{d}$ diffère parfois d'une valeur observée d'une quantité correspondante à une variation de 0,23 de frange, ce qui fait sur $\frac{F}{P}$ une erreur de $\frac{1}{500}$, alors que M. Mascart avait le $\frac{1}{1000}$.

D'ailleurs, leur coefficient β de la formule

$$n-1=\alpha H(1+\beta H)$$

n'a pas été déterminé au moyen de leurs expériences, mais en le supposant égal au coefficient β' de la formule

$$d=\alpha' H(1+\beta' H),$$

---

(1) J. Chappuis et Ch. Rivière, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIV, p. 5; 1888.

calculée au moyen de la formule de Van der Waals

$$\left(p + \frac{0,00296}{v^2}\right)(v - 0,0020407) = 0,0036134\,T,$$

où l'on a pris comme unité de pression le poids d'une colonne de 1^m de mercure à 0° et pour unité de volume le volume d'une masse d'air à 4° et sous la pression de 1^m de mercure. Or, si l'on calcule avec cette formule le coefficient de dilatation à volume constant à 4° et pour la pression de 1^m de mercure, on trouve

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{R}{1-\alpha} = \frac{0,0036134}{1-0,0020407} = 0,0036208,$$

qui est bien différent du nombre donné par Regnault. La formule de Van der Waals employée par MM. Chappuis et Rivière ne satisfaisant pas aux expériences sur la dilatation des gaz de Regnault, il n'y a donc rien d'étonnant à ce que leur formule

$$d = \alpha H(1 + \beta H),$$

calculée pour la température de 21°, ne représente exactement ni la variation de la densité avec la pression, ni celle de la réfraction.

M. Benoît (¹), ayant eu à se servir de l'appareil imaginé par M. Fizeau pour mesurer les faibles dilatations, a été amené à reprendre l'étude de la variation de la réfraction de l'air avec la température. L'appareil était disposé de manière à pouvoir y faire le vide et à y laisser rentrer de l'air. Un thermo-régulateur permettait d'avoir une température bien constante, différente de la température de la salle.

Les expériences ont été faites dans l'intervalle de 0° à 80° et étaient conduites ainsi : on faisait le vide, on repérait les franges par rapport à 32 points tracés sur la sur-

(¹) R. Benoît, *Journal de Phys.*, 2ᵉ série, t. VIII, p. 451; 1889.

face inférieure plane de la lentille. On laissait ensuite rentrer de l'air, on attendait que la température se fût rétablie, et l'on repérait de nouveau les franges : la variation de l'ordre de la frange qui se trouve en un point représente le nombre f de franges qui ont passé en ce point par suite de la rentrée de l'air, et l'on a alors l'équation

$$f\lambda = (n-1)e,$$

qui donne $n-1$.

Dans ces expériences, f était un nombre petit, 9 pour la température de 0°. M. Benoît comptait ce nombre à 0,01 de frange près; mais, au moyen de 83 observations faites à 83 températures différentes, il a pu donner comme valeur la plus probable un nombre où la quatrième décimale figure.

M. Benoît a montré ainsi que $n-1$ variait en raison du binome $1+\delta t$, où δ a la valeur 0,003 67 donnée par Regnault pour le coefficient de dilatation de l'air.

Dans toutes ces expériences, on a déterminé pour la raie D l'indice de réfraction pour la température de 0° et sous la pression de $0^m,76$ de mercure.

Voici les nombres donnés, par les derniers expérimentateurs, pour l'air :

M. Mascart.....	1,0002927
MM. Chappuis et Rivière.....	1,0002919
M. Benoît.....	1,0002923
MM. Kayser et Runge.....	1,0002922

De même que M. Mascart, c'est en produisant un spectre cannelé que j'ai fait mes expériences : la manière de l'obtenir diffère toutefois notablement de la sienne : Un faisceau de lumière blanche parallèle tombe sous l'incidence de 45° sur une glace Jamin. Par la réflexion sur la surface antérieure et sur la surface postérieure, elle donne deux faisceaux qui cheminent parallèlement en traversant dans toute leur longueur deux tubes de 2^m de longueur

placés côte à côte. A la sortie de ces tubes, les deux faisceaux tombent sur la deuxième glace Jamin qui les fait coïncider.

Pour avoir rapidement la place de chaque partie de l'appareil, on en a fait une sorte d'épure, de sorte qu'on n'a eu que des déplacements insignifiants à donner à la première glace Jamin pour arriver à ce que les deux faisceaux traversent les deux tubes dans toute leur longueur.

Ceci fait, on produit les franges Jamin à la manière ordinaire, c'est-à-dire qu'on produit des franges horizontales, puis, redressant peu à peu l'une des glaces, on les amène à être rigoureusement parallèles : on a alors sur un écran une teinte plate, comme l'a indiqué Jamin.

Si l'on vient alors à faire tourner une des glaces autour d'un axe vertical parallèle aux glaces, on produit une différence de marche sur les deux faisceaux par suite de l'inégalité d'épaisseur de verre traversée, et l'on a alors sur l'écran des franges colorées, mais cette fois verticales. Si l'on continue à faire tourner la deuxième glace, la différence de marche entre les deux faisceaux augmente, les franges colorées se déplacent et finissent par disparaître du champ, qui se trouve être donné par la superposition de deux faisceaux présentant une grande différence de marche. On aura la composition de cette lumière en l'analysant à la manière de MM. Fizeau et Foucault, en plaçant en un point la fente verticale du collimateur d'un spectroscope. On aura, dans la lunette, un spectre cannelé.

Comme on le voit, cette disposition diffère de celle de M. Mascart ; on ne vise plus la fente qui se trouve en avant de l'appareil, et les deux faisceaux, qui produisent le spectre cannelé, au lieu de n'interférer que par suite de leur passage à travers le prisme, donnent un faisceau de lumière blanche d'ordre supérieur qu'on analyse à la manière de MM. Fizeau et Foucault.

De cette manière, le spectre cannelé existe que le retard

ait lieu sur l'un ou sur l'autre des deux faisceaux interférents, tandis qu'avec les franges de Talbot le spectre cannelé n'apparaît que si le retard a lieu sur l'un d'eux : celui qui tombe du côté de l'arête réfringente du prisme.

On a tiré parti de cet avantage de la façon suivante :

Les glaces Jamin sont disposées de manière que la différence de marche soit sensiblement nulle lorsque la même pression règne dans les deux tubes à gaz. Dans le spectre, il n'y a alors qu'une ou deux franges.

Produisons alors un excès de pression p dans l'un des tubes, le spectre cannelé apparaît. Comptons le nombre de franges m qui existent entre les deux points λ et λ' du spectre.

Faisons alors diminuer la pression dans ce tube ; la différence de marche diminue, les franges marchent vers le violet en s'élargissant ; on passe par la différence de marche nulle, puis, la pression continuant à baisser, la différence de marche change de signe et augmente en valeur absolue ; les franges marchent alors en sens inverse, c'est-à-dire vers le rouge en se rétrécissant.

On s'arrête lorsque le spectre cannelé a repris sensiblement le même aspect qu'au début.

On mesure la différence de pression p' entre les deux tubes.

La pression a varié dans l'un d'eux, en supposant la pression dans l'autre restée constante de $p + p'$.

Comptons maintenant le nombre de franges m_1, peu différent de m d'ailleurs, qui existe maintenant entre les deux points λ et λ' du spectre.

Le nombre δ qu'il faut ajouter au nombre f de franges qui ont passé au point λ, pour avoir le nombre f' de franges qui ont passé au point λ', est, dans ce cas,

$$\delta = m + m_1.$$

On a donc, avec le dispositif que je viens d'indiquer, le double avantage :

1° De compter m et m_1 dans deux spectres qui ont le même aspect;

2° D'avoir δ en ajoutant m et m_1 au lieu de les retrancher.

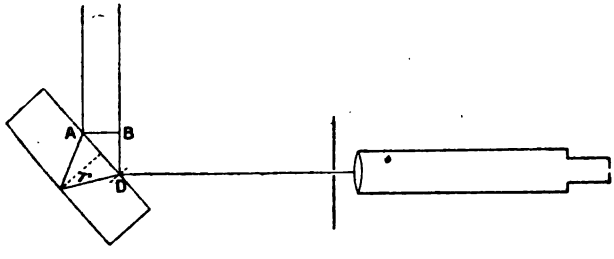
La *source de lumière* est la lumière électrique produite par un régulateur à arc Foucault, actionné par une batterie de quarante accumulateurs. Le courant qui passait était de 12 ampères.

La nature des charbons employés a une grande importance; il est, en effet, nécessaire que, pendant le déplacement des franges qui durait environ dix à quinze minutes, la lumière ne disparaisse pas.

Or, le hasard ayant voulu que je me servisse de charbons de diverses origines, j'ai reconnu que cette absolue fixité du point lumineux ne s'obtient bien qu'avec des baguettes de charbon très comprimé et recuit plusieurs fois. Elles sont alors à grain extrêmement fin et font entendre, par le choc, un bruit analogue à celui que donnerait une barre d'acier.

Ce régulateur est placé dans une lanterne Duboscq, qui

Fig. 1.



projette l'image du charbon positif sur la fente d'un collimateur. A la sortie, le faisceau parallèle émergent est limité par une fente d'ouverture variable de 2^{mm} environ.

Le faisceau tombe sur la première glace Jamin sous

l'incidence de 45°. La glace a une épaisseur $e = 27^{mm}$.

Les deux faisceaux, à la sortie, sont distants de

$$AB = \frac{AD\sqrt{2}}{2} = e\sqrt{2}\tan g\, r,$$

$$= \frac{e\sqrt{2}\sin r}{\sqrt{1-\sin^2 r}} = \frac{e\sqrt{2}\sin i}{\sqrt{n^2-\sin^2 i}};$$

donc

$$AB = \frac{e}{\sqrt{n^2-\frac{1}{2}}};$$

n est égal environ à $\frac{3}{2}$. On a donc sensiblement, pour AB,

$$AB = \frac{2e}{\sqrt{7}} = 0{,}76\,e = 2^{cm},05.$$

Cette distance des deux faisceaux est assez grande pour leur permettre de traverser les deux tubes à gaz sans atteindre les parois, malgré l'élargissement inévitable qui se produit par suite de ce fait, que les différents points de la fente du collimateur ne sont pas tous au foyer principal de la lentille.

Les deux tubes à gaz sont deux tubes en cuivre rouge de 2002^{mm} de longueur, à section carrée de 2^{cm} de côté. Ils sont soudés l'un à l'autre sur toute leur longueur.

Ils sont fermés à leurs extrémités par des plaques de verre de 1^{cm} d'épaisseur. Cette fermeture est une opération assez délicate ; il s'agit, en effet, non seulement d'isoler l'ensemble des deux tubes de l'extérieur, mais encore de les isoler l'un de l'autre d'une façon absolue; ce qui fut assez difficile à obtenir à cause de la faible épaisseur de cuivre, 3^{mm}, somme des épaisseurs des lames de cuivre, qui sépare les deux tubes.

Je n'y suis arrivé, je dois le dire, qu'après de longs tâtonnements.

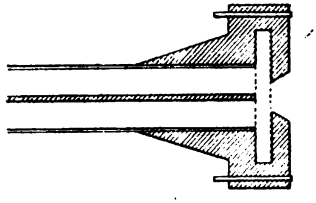
Voici comment fut réalisée cette fermeture.

Les deux tubes sont soudés à un cadre, qui, comme

l'indique la *fig.* 2, élargit la surface, sur laquelle s'applique la plaque de verre.

Celle-ci vient se loger dans ce cadre et y est maintenue

Fig. 2.



grâce à une plaque de cuivre fixée au cadre au moyen de huit vis.

Cette plaque de cuivre est percée d'une ouverture rectangulaire en son milieu, correspondant aux ouvertures des tubes et permettant le passage des faisceaux lumineux.

De chaque côté de la glace de verre, on a placé une petite feuille de caoutchouc mince, graissée et découpée, comme l'indiquent les figures 3 et 4.

Fig. 3.

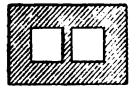
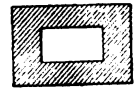


Fig. 4.



L'ensemble de ces deux tubes à gaz est placé au milieu d'une cuve métallique de même longueur, remplie d'eau, que l'on peut agiter avec des palettes verticales, auxquelles on imprime un mouvement alternatif à l'aide d'une roue à bielles et à manivelles.

La température du gaz contenu dans les tubes est donnée par la température de cette eau qu'on détermine au moyen d'une série de thermomètres.

Les deux faisceaux lumineux sortant de cet appareil tombent sur la seconde glace de Jamin, posée, comme la

première d'ailleurs, sur une plate-forme horizontale portée par un trépied à trois vis calantes et mobile autour d'un axe vertical.

Le faisceau de lumière d'ordre supérieur tombe alors sur la fente du collimateur du spectroscope.

Ce *spectroscope* est composé d'un collimateur, de deux prismes de 60°, l'un en flint lourd, l'autre en flint plus lourd, et d'une lunette munie d'un oculaire micrométrique.

Le spectroscope donne une dispersion de 7° environ entre la raie rouge du cadmium et la raie bleue.

Les deux raies D_1 et D_2 sont nettement séparées, distantes de $1'12''$.

L'oculaire de la lunette a un grossissement égal à 5 environ.

On a pointé ordinairement les franges en bissectant la bande noire par le fil du réticule. On les pointe avec une erreur certainement moindre que le $\frac{1}{10}$ de la distance de deux franges consécutives.

La mesure de la distance de deux franges ou de la distance d'un point de repère fourni par une raie brillante à la frange voisine se fait au moyen du tambour gradué, que porte l'oculaire micrométrique. Un tour de ce tambour correspond à un angle de 10′.

Il est divisé en 50 parties et l'on peut apprécier facilement le $\frac{1}{10}$ d'une division; donc un angle de $\frac{600''}{500} = 1'',2$:

L'erreur de pointé était de $\frac{1}{10}$ de frange, la distance de deux franges était d'environ 10 divisions, soit de 2′, l'erreur de pointé était donc de $12''$.

On voit que l'erreur de lecture est bien inférieure à l'erreur de pointé.

Enfin, pour obtenir des points de repère dans le spectre on a placé, devant la fente du collimateur du spectroscope, deux fils de cadmium entre lesquels on fait éclater

une étincelle d'induction donnée par une bobine Ruhmkorff, actionnée par quatre accumulateurs.

Pour avoir une étincelle brillante, les deux pôles du secondaire de la bobine sont reliés aux deux armatures d'une bouteille de Leyde de dimensions convenables.

On pourrait faire à cette disposition l'objection que la lumière venant du régulateur et celle venant de l'étincelle n'accomplissent pas le même chemin, de sorte qu'il pourrait se faire que les raies brillantes données par l'étincelle n'indiquent pas, dans le spectre fourni par la lumière de l'arc, les points qui ont même longueur d'onde.

Cela n'est pas probable parce qu'avec la lunette on vise la fente du collimateur du spectroscope, et que l'image de cette fente, correspondant à une radiation déterminée, ne dépend pas de l'origine de l'éclairement de cette fente.

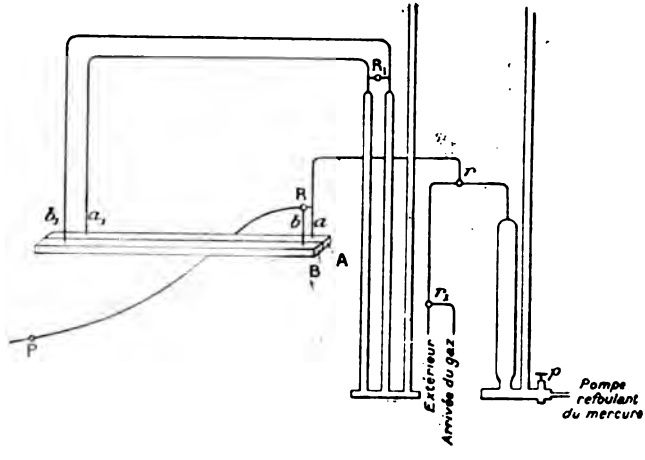
D'ailleurs, pour plus de sécurité, j'ai vérifié expérimentalement la coïncidence des radiations émises par l'arc et par l'étincelle. Pour cela, j'ai placé dans le régulateur des charbons à âme de cadmium. On obtient ainsi, dans le spectre, les raies brillantes du cadmium émanées de la lampe à arc. On faisait éclater en même temps l'étincelle entre les deux fils de cadmium placés immédiatement devant la fente du collimateur du spectroscope : les raies brillantes émanées de l'étincelle coïncidaient rigoureusement avec les premières.

On obtient ainsi, dans le spectre, les points de repère suivants qu'on a utilisés :

	Longueur d'onde dans l'air d'après Rowland.
	μ
1. Rouge.....	0,6438
2. D_1.....	0,589616
3. Vert.....	0,5378
4. Vert.....	0,5085
5. Bleu.....	0,4800
6. Bleu.....	0,4677

La disposition générale de l'appareil est représentée dans la figure ci-dessous.

Fig. 5.



Les deux tubes communiquent, d'une part avec les deux branches d'un manomètre différentiel, destiné à mesurer la différence des pressions dans les deux tubes. Cette mesure est faite avec un cathétomètre de Gambey qui repose sur un support très lourd, à $0^m,30$ environ du manomètre.

On vise les niveaux de mercure, comme l'a indiqué Regnault, au moyen de mires mi-partie blanche, mi-partie noire, qu'on éclairait au moyen d'une lampe électrique placée en avant, sensiblement dans le même plan horizontal. L'échelle du cathétomètre est divisée en demi-millimètres et est munie d'un vernier au $\frac{1}{25}$.

Pour l'échappement des gaz, on a placé en R un robinet à trois voies qui permet de mettre l'un ou l'autre des tubes en communication avec le robinet à pointeau P par lequel se fait l'écoulement des gaz.

Le tube A est relié, par un tube en plomb, à la grosse

branche du manomètre à air libre représenté à droite de la figure.

La grande branche de ce manomètre à air libre, haute de 5^m environ, était formée de trois tubes de verre reliés entre eux au moyen d'un collier à gorge, comme l'a indiqué Regnault.

Ce manomètre à air libre donnait la pression du gaz dans le tube A. Les tubes de verre étaient divisés en millimètres, et l'on avait déterminé la hauteur occupée par chaque collier à gorge.

Dans la grosse branche, le niveau était lu sur une règle divisée placée derrière.

En r se trouve un robinet à trois voies. La troisième voie communique avec un second robinet à trois voies r_1 dont les deux autres voies communiquent l'une avec l'extérieur, l'autre avec l'appareil producteur de gaz.

Enfin, entre les deux branches du manomètre différentiel, on a placé un robinet R_1.

Pour introduire du mercure dans les deux branches du manomètre différentiel, on se sert du troisième tube qui est mastiqué sur le même canal.

Pour obtenir le même résultat pour le manomètre à air libre, le canal, sur lequel sont mastiqués les tubes, communique avec un réservoir à mercure et une pompe de compression.

En p, un robinet à pointeau permet d'isoler le manomètre de la pompe pour le mettre à l'abri des fuites possibles.

Le rôle de chaque partie se comprendra mieux en décrivant une expérience :

1° On adapte en P une machine pneumatique ordinaire et l'on fait le vide dans l'ensemble des tubes à gaz jusqu'au robinet r.

Les deux tubes du manomètre différentiel sont complètement remplis de mercure. Quand on a poussé le vide

aussi loin que possible avec la machine pneumatique ordinaire, on ferme P et l'on va achever le vide en se servant du manomètre à air libre comme machine pneumatique à mercure. Pour cela, on remplit complètement de mercure la grosse branche du manomètre, l'air s'en allant par le chemin r, r_1 extérieur; puis on met le robinet r à 45°; on laisse rentrer le mercure dans le réservoir : le vide absolu se fait dans la grosse branche qu'on met en communication avec les tubes à gaz. On peut répéter l'opération autant de fois qu'on veut et, par suite, pousser le vide aussi loin qu'on le désire.

Pour remplir de gaz les tubes A et B, on fait ensuite la série d'opérations suivante : on remplit de mercure la grosse branche du manomètre, puis on laisse rentrer le mercure dans le réservoir en la mettant en même temps en communication avec l'appareil producteur de gaz. Grâce au robinet à pointeau p, cette rentrée s'effectue aussi lentement qu'il est nécessaire pour la dessiccation complète du gaz.

La grosse branche du manomètre étant remplie de gaz, on met le robinet r à 45° et, en refoulant du mercure au moyen de la pompe, on comprime ce gaz qu'on envoie ensuite dans les tubes A et B. On recommence l'opération jusqu'à ce qu'on ait atteint la pression atmosphérique dans les tubes. Alors, on laisse circuler le courant de gaz par le chemin $raa_1 R_1 b_1 b RP$, ce qui est absolument nécessaire pour purger l'appareil d'une façon complète de gaz étranger, et pour le dessécher complètement.

Lorsque ce résultat est atteint, on fait le vide une dernière fois aussi complètement que possible, comme on l'a indiqué, puis on remplit les tubes du gaz qui, cette fois, servira aux expériences.

Le manomètre à air libre permet d'établir dans les tubes à gaz la pression qu'on désire jusqu'à 4 m. de mercure. En effet, lorsqu'on a rempli la grosse branche de

gaz et qu'ensuite on fait fonctionner la pompe pour refouler du mercure dans le manomètre, on peut comprimer le gaz jusqu'à la pression de 4 m. de mercure.

C'est cette pression qui est, par suite, la pression limite qu'on peut atteindre dans les tubes à gaz.

Lorsque la pression commune dans les deux tubes A et B était jugée convenable, on fermait le robinet R_1 et la pression n'augmentait alors que dans le tube A. On s'arrêtait lorsque la différence de pression p, qui s'établissait entre les deux tubes, produisait un spectre cannelé favorable pour les mesures. Il y avait alors environ 200 franges dans l'étendue du spectre, entre la raie rouge du cadmium et la dernière raie bleue utilisée.

A la fin de l'expérience, la pression se trouvait, comme on l'a déjà expliqué, plus grande dans B que dans A.

On faisait alors communiquer B avec le robinet à pointeau P et l'on pouvait recommencer l'expérience.

A la fin de cette seconde opération, l'excès de pression se retrouvait dans A : c'était donc A qu'on remettait en communication avec P, et ainsi de suite.

Lorsque la pression dans l'un des tubes devenait inférieure à la pression atmosphérique et qu'on voulait néanmoins continuer l'écoulement du gaz, on mettait P en communication avec un réservoir où l'on avait fait le vide.

L'ensemble de l'appareil qu'on vient de décrire, moins la disposition optique, n'est d'ailleurs pas autre chose que l'appareil dont s'est servi M. Mascart dans son étude sur la réfraction des gaz, mais que j'ai été obligé de remonter complètement pour la circonstance, et auquel j'ai fait subir quelques modifications d'ailleurs peu importantes.

Pour établir les formules du calcul, j'admettrai le résultat, trouvé par M. Mascart, qu'à une température donnée la réfraction peut se représenter par la formule

$$n - 1 = \alpha H(1 + \beta H),$$

H étant la pression du gaz, α et β deux coefficients constants qui peuvent d'ailleurs varier quand la température change.

Supposons que, dans la durée d'une expérience, la température du gaz contenu dans les tubes soit restée constante et égale à t et que la température des manomètres soit également restée constante et égale à θ.

Nous désignerons par A et B les pressions qui règnent dans les tubes A et B et par n_A l'indice du gaz à la température t sous la pression A pour la radiation λ. Au début de l'expérience, la différence de marche entre les deux faisceaux A et B est

$$(n_A - n_B)\, e_0(1 + at) + \varepsilon,$$

ε étant la différence de marche qui ne provient pas des tubes. A la fin de l'expérience, cette différence de marche est devenue

$$(n_{A'} - n_{B'})\, e_0(1 + at) + \varepsilon.$$

Elle a donc varié de la quantité

$$V = e_0(1 + at)[(n_A - n_B) - (n_{A'} - n_{B'})].$$

Appliquons la formule de M. Mascart et l'on a

$$(n_A - n_B) - (n_{A'} - n_{B'}) = \alpha\left\{[(A - B) - (A' - B')] + \beta[(A^2 - B^2) - (A'^2 - B'^2)]\right\},$$

mais

$$(A - B) - (A' - B') = P_0,$$

P_0 étant la variation de pression entre les deux tubes A et B, donnée par le manomètre différentiel. On a donc

$$(n_A - n_B) - (n_{A'} - n_{B'}) = \alpha P_0\left[1 + \beta\frac{(A^2 - B^2) - (A'^2 - B'^2)}{P_0}\right];$$

mais, pour la pression de 1^m de mercure à la même tem-

pérature t, on a

$$n_1 - 1 = \alpha(1+\beta)$$

et l'on peut écrire

$$(n_A - n_B) - (n_{A'} - n_{B'}) = (n_1 - 1)P_0\left\{1+\beta\left[\frac{(A^2-B^2)-(A'^2-B'^2)}{P_0}-1\right]\right\},$$

les pressions étant évaluées en mètres de mercure.

La variation de différence de marche est donc

$$e_0(n_1-1)(1+at)P_0\left\{1+\beta\left[\frac{(A^2-B^2)-(A'^2-B'^2)}{P}-1\right]\right\}.$$

Or, le réticule étant pointé sur la radiation λ, cette variation de différence de marche est, comme on l'a déjà dit, égale à $F\lambda$, F étant le nombre de franges qui sont passées sur le réticule; et l'on a l'égalité

$$F\lambda = e_0(n_1-1)(1+at)P_0\left\{1+\beta\left[\frac{(A^2-B^2)-(A'^2-B'^2)}{P_0}-1\right]\right\},$$

d'où

$$\frac{e_0}{\lambda}(n_0-1) = \frac{F}{P_0(1+at)}\left\{1-\beta\left[\frac{(A^2-B^2)-(A'^2-B'^2)}{P_0}-1\right]\right\};$$

mais le manomètre différentiel ne donne pas P_0 directement : il donne une longueur P telle qu'on a

$$P_0 = \frac{P(1+c\theta)}{1+b\theta} = P[1-(b-c)\theta],$$

P étant la longueur lue sur la règle du cathétomètre,
c le coefficient de dilatation du cuivre,
b le coefficient de dilatation du mercure.

L'égalité devient, en multipliant les deux dénominateurs par 1000,

$$\frac{e_0}{1000\lambda}(n_1-1) = \frac{F}{P}[1+(b-c)\theta-at]\left\{1-\beta\left[\frac{(A^2-B^2)-(A'^2-B'^2)}{P}-1\right]\right\},$$

P étant cette fois exprimé en millimètres de mercure.

A, B, A′, B′ et P dans le coefficient de β continuant à être exprimés en mètres de mercure.

Les expériences donnent le moyen de calculer le deuxième membre, que j'appellerai ψ_t.

On a alors $(n_1 - 1)_t$ par l'égalité

$$(n_1 - 1)_t = \psi_t \times \frac{1000\lambda}{e_0}.$$

On aura

$$(n_1 - 1)_0$$

par la relation

$$(n_1 - 1)_0 = (n_1 - 1)_t(1 + \alpha t),$$

α étant le coefficient de dilatation du gaz en admettant le résultat trouvé par M. Benoît.

Détermination de p. — Si la pression dans le tube B reste sensiblement constante, P est égal à A — A′ et l'on voit que le terme $\frac{(A^2 - B^2) - (A'^2 - B'^2)}{P}$ peut être remplacé par la somme des pressions A + A′.

C'est ce qu'a supposé M. Mascart, qui a alors déterminé β en calculant, pour la température t, les valeurs de

$$\varphi_t = \frac{F}{P}[1 + (b - 1)\theta - at],$$

pour différentes valeurs de la pression A, et qui a ensuite cherché le nombre β qui rendait constante l'expression

$$\frac{\varphi_t}{1 + \beta(A + A')}.$$

J'ai employé une autre méthode qui m'a donné de bons résultats. Au cours d'une même expérience, je compte le nombre de franges f qui passent sur le réticule pour une variation p de la pression A — B et immédiatement après le nombre de franges f' qui passent pour une variation p'.

Si les températures θ et t sont restées rigoureusement

constantes, il n'y a pas de correction de température à faire et l'on a

$$\frac{f}{p}\left[1-\beta\frac{(A^2-B^2)-(A'^2-B'^2)}{p}\right] = \frac{f'}{p'}\left(1-\beta\frac{(A''^2-B''^2)-(A'''^2-B'''^2)}{p'}\right],$$

d'où l'on tire

$$\frac{\frac{f}{p}}{\frac{f'}{p'}} = 1+\beta\left[\frac{(A^2-B^2)-(A'^2-B'^2)}{p} - \frac{(A''^2-B''^2)-(A'''^2-B'''^2)}{p'}\right].$$

La température n'est généralement pas restée constante; elle a augmenté d'environ 0°,1, en passant de la première partie de l'expérience à la seconde.

Il faut, par suite, faire subir au résultat une petite correction; si la température était restée constante on aurait eu un nombre de franges f'' donné par la relation

$$f''(1+\alpha t) = f'[1+\alpha(t+0,1)]:$$

donc

$$f'' = f'(1+\alpha\times 0,1);$$

il faut donc augmenter le dénominateur de l'expression ci-dessus du 0,000 367 de sa valeur.

Comme il est voisin de 1 et que le rapport $\frac{\frac{f}{p}}{\frac{f'}{p'}}$ est aussi très voisin de 1, il faudra diminuer ce rapport du 0,000 367 de sa valeur par dixième de degré d'augmentation de température.

Dispersion. — L'égalité écrite ci-dessus

$$\frac{e_0}{1000\lambda}(n_1-1) = \frac{F}{P}[1+(b-c)\theta-a t]\left\{1-\beta\left[\frac{(A^2-B^2)-(A'^2-B'^2)}{P}-1\right]\right\}$$

pour la radiation λ est également vraie pour une radiation λ', et si F' est le nombre de franges qui ont passé dans le même temps au point λ' du spectre, on a

$$\frac{e_0}{1000\lambda'}(n'_1-1) = \frac{F'}{P}[1+(b-c)\theta-at]\left\{1-\beta\left[\frac{(A^2-B^2)-(A'^2-B'^2)}{P}-1\right]\right\}.$$

En divisant membre à membre ces deux égalités, on a

$$R=\frac{n'_1-1}{n_1-1}=\frac{F'\lambda'}{F\lambda},$$

et la dispersion

$$d=\frac{F'\lambda'}{F\lambda}-1.$$

On voit qu'il n'est pas nécessaire de faire les corrections de température ni même de s'inquiéter des variations de température : l'égalité

$$R=\frac{n'_1-1}{n_1-1}=\frac{F'\lambda'}{F\lambda}$$

reste toujours vraie; ces changements affectant dans le même rapport F et F'.

Pour avoir une grande précision, j'ai dû arriver à compter un grand nombre de franges.

Deux méthodes ont été employées concurremment :

La première, la plus immédiate, consiste à compter directement les franges qui passent sur le réticule de la lunette, l'œil de l'observateur étant à l'oculaire.

Pour se prémunir contre les accidents possibles : atténuation de la lumière, fatigue de l'œil, le robinet à pointeau P, qui sert à l'écoulement du gaz, est placé sous la main de sorte que l'on modifie ou que l'on arrête à volonté la marche des franges.

Grâce à cela, j'ai pu arriver à en compter jusqu'à 1500.

Comme l'on sait d'ailleurs l'ordre de grandeur du

nombre par la variation de pression, on comptait simplement de 0 à 100, sans se préoccuper du nombre de centaines, dont on était toujours sûr.

Une seconde méthode fut la suivante :

On comptait le nombre f de franges, de 300 à 500, qui passait pour une variation de pression égale à p; puis on laissait l'écoulement continuer jusqu'à avoir une variation totale de pression P.

Les températures étant restées les mêmes, on a l'égalité

$$\frac{f}{p}\left[1-\beta\frac{(A^2-B^2)-(A'^2-B'^2)}{p}\right]=\frac{F}{P}\left[1-\beta\frac{(A^2-B^2)-(A''^2-B''^2)}{P}\right].$$

Comme on avait déterminé β, on tirait F de cette égalité.

D'ailleurs, je me suis assuré dans plusieurs expériences que ces deux méthodes donnaient le même nombre pour F.

On détermine F′ comme on l'a indiqué

$$F'=F+\delta,$$
$$\delta=m+m_1,$$

m et m_1 étant le nombre de franges contenues dans le spectre au début et à la fin de l'expérience entre les deux points λ et λ'; F se rapportant à la raie D_1, δ est négatif pour les radiations du côté du rouge et positif pour les radiations du côté du bleu.

On a alors

$$R=\frac{n'-1}{n-1}=\frac{F'\lambda'}{F\lambda}=\frac{\lambda'}{\lambda}\left(1+\frac{\delta}{F}\right).$$

On pointe les franges à $\frac{1}{10}$ de frange près : F est donc connu à $\frac{2}{10}$ de frange près et δ à $\frac{4}{10}$ de frange près.

Prenons comme exemple la raie rouge du cadmium. Pour cette raie, on a environ

$$R=\frac{\lambda'}{\lambda}\left(1-\frac{1}{11}\right).$$

Dans les mesures, δ était environ égal à 100, F à 1100. L'erreur relative sur $\frac{\delta}{F}$ est, par suite, 0,004 environ et l'erreur absolue est alors 0,0004.

Donc, dans R, qui est environ égal à 1, le quatrième chiffre décimal sera connu à moins de quatre unités près.

Pour comparer entre elles les diverses expériences, j'ai fait le rapport $\frac{F}{\delta}$. Le même calcul montre que sur ce nombre l'erreur absolue est 0,04, mais on verra, dans les résultats relatifs à chaque gaz, qu'en réalité les nombres que j'ai obtenus sont resserrés dans des limites plus étroites.

Je puis donc assurer que dans R ou dans d le quatrième chiffre décimal est connu à moins de quatre unités près.

Si l'on connaît alors $n-1$ avec une erreur relative de $\frac{1}{1000}$, ce qui suffit pour réduire au vide le nombre donné par M. A. Michelson, on voit qu'en multipliant $n-1$ par R, on aura $n'-1$ avec la même précision, l'erreur relative sur R étant certainement inférieure à $\frac{1}{10000}$.

Air.

L'air était pris à l'extérieur de la salle par un tube de plomb à la suite duquel on avait disposé des appareils destinés à arrêter l'acide carbonique et la vapeur d'eau.

Ils se composaient de deux flacons laveurs à potasse, d'un flacon laveur à acide sulfurique, puis d'une série d'éprouvettes à pied et de tubes en U contenant de la chaux potassée et en dernier lieu de la potasse récemment fondue. Toutes les fermetures ont été mastiquées au mastic Golaz. On s'est assuré que toute cette partie tenait bien le vide, de sorte que, dans l'expérience, on était sûr que tout l'air introduit dans l'appareil avait traversé la série des tubes desséchants.

Les premières expériences ont été faites sur l'air avec un petit appareil analogue au grand appareil décrit, mais

dans lequel les tubes à gaz n'avaient que 25^{cm} de longueur.

Je ne les rapporterai pas, elles ont simplement servi à me familiariser avec l'appareil et à me faciliter les mesures faites avec le grand.

Au début, avec le grand appareil, j'ai aussi fait un assez grand nombre d'expériences que j'ai dû rejeter par suite d'un déplacement des franges qui se produisait pendant le temps nécessaire pour compter le nombre de franges existant dans l'étendue du spectre.

Cela tenait, soit à de petites fuites ayant lieu aux mastiquages qui sont en grand nombre dans l'appareil, soit aux robinets, soit à la communication des deux tubes à gaz à leurs extrémités comme on l'a déjà dit. Toutes ces causes d'erreur, qui rendaient les mesures illusoires, tout au moins sans précision certaine, ont été, je dois le dire, très longues à faire disparaître. Il a fallu pour cela beaucoup de temps et surtout de patience. Je suis arrivé à les éliminer complètement, si bien que j'ai pu ensuite laisser plusieurs jours de l'hydrogène sous une pression de 3^{m} de mercure sans qu'il se produisît la moindre fuite appréciable.

β. On a *déterminé le coefficient* β comme on l'a déjà indiqué.

L'opération était ainsi conduite :

Les pressions étant établies convenablement dans les tubes à gaz, on agitait l'eau de la cuve, puis on lisait successivement le baromètre, le manomètre à air libre, les thermomètres de la cuve, puis la différence de pression A — B lue au cathétomètre, grâce au manomètre différentiel. On lançait alors la lumière et l'on faisait écouler du gaz jusqu'à ce que f franges aient passé sur le réticule.

On refaisait alors les lectures indiquées ci-dessus.

On laissait de nouveau échapper du gaz jusqu'à ce que la différence de pression A — B eût changé de signe; et, à

partir de ce moment, on refaisait la même expérience que l'on vient d'indiquer.

La formule du calcul est celle donnée

$$1+\beta\left[\frac{(A^2-B^2)-(A'^2-B'^2)}{p}-\frac{(A''^2-B''^2)-(A'''^2-B'''^2)}{p'}\right]=\frac{\frac{f}{p}}{\frac{f'}{p'}}.$$

On fait subir la correction de température s'il y a lieu, comme on l'a déjà indiqué.

Voyons quelle précision on peut obtenir; f était égal à environ 500, p aussi; l'erreur relative sur le second membre est par suite

$$\frac{2}{5000}=0{,}0004,$$

comme il est égal à 1 environ, le quatrième chiffre décimal est donc connu à quatre unités près. Comme on pouvait faire que le coefficient de p fût égal à 1, on voit que dans β le quatrième chiffre décimal n'est connu qu'à quatre unités près, les pressions dans le coefficient β étant, bien entendu, évaluées en mètres de mercure.

Voici un certain nombre d'expériences dans lesquelles on a obtenu des valeurs de β qui satisfont à cette condition :

	1re partie.	2e partie.
A.....	3,41	2,64
A'.....	2,67	1,93
B.....	2,76	2,66
B'.....	2,67	2,57
p.....	645,55 mm	620,40 mm
f.....	798,80	766
t.....	15,85°	15,95°

Le quotient brut $\dfrac{\frac{f}{p}}{\frac{f'}{p'}}=1{,}0021.$

La température ayant augmenté de 0,1 de la première

partie à la deuxième partie de l'expérience, il faut le diminuer de 0,00037, ce qui lui donne pour valeur 1,0017, d'où

$$\beta = 0{,}0010.$$

Voici le Tableau de quatre autres expériences :

	1.		2.		3.		4.	
	1re partie.	2e partie.	1re partie.	2e partie.	1re partie.	2e partie.	1re partie.	2e partie
A..	3,14	2,37	2,48	1,76	1,41	0,48	1,48	0,57
A'..	2,39	1,81	1,78	1,06	0,90	0,10	0,74	0,05
B..	2,48	2,39	1,83	1,77	0,78	0,74	0,75	0,72
B'..	2,39	2,35	1,77	1,71	0,76	0,73	0,73	0,70
p..	663,68	616,21	641,54	641,28	488,56	366,56	702,38	502,50
f..	820,5	760	792,60	791,26	602,9	451	866,12	618
t...	15°,85	16°	16°,10	16°,10	15°,75	16°,10	16°	16°,15
β	0,0011		0,0009		0,0012		0,0012	

La moyenne de ces valeurs donne $\beta = 0{,}0011$.

J'ai préféré prendre $\beta = 0{,}0009$, qui diffère des autres valeurs de moins de 0,0004, et qui a l'avantage d'avoir été donné par une expérience où il n'y a pas eu de correction de température à effectuer.

Pour la température de 22°, M. Mascart avait trouvé 0,00073. Les deux nombres ne sont pas identiques, ce qui n'a rien d'étonnant, puisque β doit évidemment varier avec la température, et même diminuer lorsque la température s'élève, s'il est identique au coefficient β' de la formule $d = \alpha' H(1 + \beta' H)$, qui donne la densité du gaz à une température t.

Dispersion. — On a déterminé le *rapport* $R = \frac{n' - 1}{n - 1}$ et par suite la *dispersion* $d = R - 1$ pour les raies du cadmium qui fournissaient les points de repère dans le spectre.

La formule a été donnée

$$R = \frac{\lambda'}{\lambda}\left(1 + \frac{\delta}{F}\right),$$

les lettres ayant les significations qu'on leur a données.

On a calculé dans chaque expérience et pour chaque radiation du cadmium le rapport $\frac{F}{\delta}$ correspondant, F se rapportant à la radiation D_1.

Je donnerai comme exemple deux expériences, l'une où F a été compté directement, l'autre où on l'a obtenu indirectement, comme on l'a indiqué.

1° F = 1165.

Raies.	Longueur d'onde.	m.	m_1.	δ.	$\frac{F}{\delta}$.
1...	»	— 50,77	— 50,51	101,28	— 11,503
D_1.	»	»	»	»	»
3...	»	58,27	57,88	116,15	10,030
4...	»	96,95	96,35	193,30	6,0269
5...	»	139,62	138,74	278,36	4,1852
6...	»	159,31	158,48	317,79	3,6661

2° On a eu pour déterminer F les nombres suivants :

A.....	2,48	2,48
A'....	1,78	1,06
B.....	1,83	1,83
B'....	1,77	1,71
p.....	641,54	1299,26
f.....	792,66	F

et alors F a été déterminé par l'équation

$$\frac{F}{1299,26}\left[1 - \beta\frac{(A^2 - B^2) - (A'^2 - B'^2)}{1,299}\right] = \frac{792,66}{641,54}\left[1 - \beta\frac{(A^2 - B^2) - (A'^2 - B'^2)}{0,64}\right],$$

d'où

$$F = 1604,2.$$

Ce nombre F a alors donné pour $\frac{F}{\delta}$ les valeurs du Tableau suivant :

Raies.	m.	m_1.	δ.	$\frac{F}{\delta}$.
1.....	69,39	70,10	139,49	— 11,501
D_1...	»	»	»	»
3.....	79,43	80,18	159,61	10,050
4.....	132,43	133,23	265,66	6,0386
5.....	190,43	191,70	382,13	4,1980
6.....	217,43	218,73	436,16	3,6780

Voici maintenant, réunis dans un Tableau, les résultats d'un grand nombre d'expériences :

F.	Raie 6. $\frac{F}{\delta} = 3,6754$.	M−0	Raie 5. $\frac{F}{\delta} = 4,1908$.	M−0	Raie 4. $\frac{F}{\delta} = 6,0332$.	M−0	Raie 3. $\frac{F}{\delta} = 10,040$.	M−0	Raie 1. $\frac{F}{\delta} = 11,514$.	M−0
1500,0	3,7049	−245	4,1900	+ 8	6,0321	+ 11	10,034	+ 6	11,503	+11
1403,1	3,6644	+110	4,1920	− 12	6,0320	+ 12	10,030	+10	11,529	−15
1272,8	3,6694	+ 60	4,1897	+ 11	6,0303	+ 29	10,030	+10	11,526	−12
1375,2	3,6705	+ 49	4,1925	− 17	6,0315	+ 17	10,048	− 8	11,509	+ 5
1421,7	3,6801	− 47	4,1978	− 70	6,0451	−119	10,058	−18	11,501	+13
1464,0	3,6731	+ 23	4,1954	− 46	6,0361	− 29	10,050	−10	11,501	+13
1221,1	3,6850	− 96	4,1978	− 70	6,0340	− 8	10,050	−10	11,510	+ 4
1337,0	3,6692	+ 62	4,1975	+133	6,0315	+ 17	10,037	+ 3	11,530	−16
1165,01	3,6661	+ 93	4,1852	+ 56	6,0269	+ 63	10,030	+10	11,503	+11
1161,0	3,6712	+ 42	4,1898	+ 10	6,0324	+ 8	10,036	+ 4	11,527	−13
1604,2	3,6780	− 26	4,1980	− 72	6,0386	− 52	10,050	−10	11,501	+13

On obtient ainsi pour $\frac{F}{\delta}$ les valeurs moyennes inscrites dans la première ligne. On voit, en prenant comme exemple les valeurs relatives à la raie 1, que les valeurs observées diffèrent de la moyenne d'une quantité toujours inférieure 0,02, ce qui prouve que nous pouvons répondre dans R du quatrième chiffre décimal à moins de deux unités près de part et d'autre de la valeur moyenne.

Pour avoir R il reste à connaître maintenant le rapport $\frac{\lambda'}{\lambda}$. Ce qui intervient ici, c'est le rapport des longueurs d'onde dans le vide. Mais, dans le cas actuel, on peut le remplacer par le rapport des longueurs d'onde dans l'air. On n'introduit ainsi qu'une erreur tout à fait négligeable devant celle qu'on a sur $1+\frac{\delta}{F}$.

On a pris les valeurs des longueurs d'onde dans l'air données par Rowland.

Voici les valeurs de $R=\frac{n'-1}{n-1}$ et de $d=\frac{n'-n}{n-1}$:

Radiations.	Longueurs d'onde dans l'air.	$R=\frac{n'-1}{n-1}$.	$d=\frac{n'-n}{n-1}$.	b.
1.....	0,6438	0,9971	— 0,0029	0,0063
D_1....	0,589616	»	»	»
3.....	0,5378	1,0030	+ 0,0030	0,0053
4.....	0,5085	1,0054	+ 0,0054	0,0055
5.....	0,4800	1,0084	+ 0,0084	0,0058
6.....	0,4677	1,0091	+ 0,0091	0,0054
		Moyenne valeur de b.....		0,0056

Sans y attacher aucune importance théorique et sans examiner si l'on a le droit d'écrire

$$n-1=a\left(1+\frac{b}{\lambda^2}\right),$$

on peut chercher si cette formule peut représenter les expériences avec des valeurs convenables des coefficients.

On détermine b par l'équation

$$d = b\,\frac{\frac{1}{\lambda'^2} - \frac{1}{\lambda^2}}{1 + \frac{b}{\lambda^2}}.$$

Les nombres trouvés sont inscrits dans la dernière colonne.

On remarquera que la formule

$$n - 1 = a\left(1 + \frac{0{,}00056}{\lambda^2}\right)$$

représente bien les expériences pour les radiations plus réfrangibles que le jaune, mais donne une valeur un peu trop faible pour la radiation rouge.

Si, à l'aide du coefficient 0,0056 du côté du violet et du coefficient 0,0063 du côté du rouge, on calcule la dispersion pour les raies H et A du spectre, on trouve que la dispersion $\frac{n_H - n_A}{n_0 - 1}$ entre ces deux raies est égale à 0,0261.

Ayant tous les éléments nécessaires pour obtenir *la réfraction absolue de l'air,* j'ai cru devoir exécuter ce calcul pour les expériences faites le soir, pendant lesquelles la température restait suffisamment constante. C'était là, en effet, une grosse difficulté, la grande cause d'erreur. J'étais placé dans une salle dont la température variait constamment et, par suite, il aurait été téméraire, je crois, de répondre de la température de la grande masse d'eau qui se trouvait dans la cuve de 2^m de long sur 20^{cm} de hauteur à beaucoup plus que $0°,1$.

Les thermomètres étaient divisés en cinquièmes de degré. On appréciait le $\frac{1}{10}$ de division en les visant avec une lunette.

Dans les expériences qui suivent, la température est restée constante et les indications des thermomètres, dont

on a pris la moyenne, étaient comprises dans un intervalle plus petit que 0°,1.

La température étant restée toujours voisine de 16°, j'ai calculé la quantité

$$\psi_{16} = \frac{l_0}{1000\lambda}(n_1 - 1_{16})$$
$$= \frac{F}{P}[1 + b - c)\theta - at + \alpha(t - 16)]\left\{1 - \beta\left[\frac{(A^2 - B^2) - (A'^2 - B'^2)}{P} - 1\right]\right\},$$
$$b - c = 0{,}000161, \qquad a = 0{,}000017, \qquad \beta = 0{,}0009, \qquad \alpha = 0{,}00367.$$

Voici le Tableau de six expériences :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
A.....	1,284	1,841	1,998	2,773	2,130	2,772
A'.....	0,306	0,834	0,954	1,564	1,064	1,604
B.....	0,815	1,366	1,512	2,239	1,630	2,194
B'.....	0,779	1,303	1,440	2,112	1,556	2,180
P.....	942,13	944,42	972,81	1083,28	991,8	1154,70
F.....	1161	1165	1198,7	1337	1221,1	1421,7
θ.....	16°,6	16°,3	16°,85	16°,7	17°,25	17°,90
t.....	16°,0	15°,97	16°,3	16°,2	16°,6	16°,8
ψ_{16}....	1,2346	1,2345	1,2344	1,2344	1,2345	1,2344

La moyenne des différentes valeurs de ψ_{16} est 1,2345, mais je crois préférable de prendre 1,2346 que donne l'expérience, où la correction relative au terme qui contient β est la plus faible.

La valeur de ψ_0 sera donnée par

$$\psi_0 = \psi_{16}(1 + 16 \times 0{,}00367).$$

On trouve

$$\psi_0 = 1{,}3071.$$

Cette valeur est celle qui correspond à la pression de 1^m de mercure; on aura celle qui correspond à la pression de $0^m{,}76$ par l'équation

$$\psi_{0^m,76} = \psi_1 \times 0^m{,}76\,\frac{1 + 0{,}76\beta}{1 + \beta}.$$

On trouve ainsi

$$\psi_{0^m,76} = 0,9932.$$

On déduit de là, pour la réfraction de l'air à 0° et sous la pression de $0^m,76$ de mercure,

$$n - 1 = \frac{1000\lambda}{l_0} 0,9932.$$

l_0 a été déterminé autrefois par M. Mascart et trouvé égal à 2002^{mm}; λ est la longueur d'onde dans le vide de la raie D_1 qui est

$$0^{\mu},5897689.$$

On trouve ainsi

$$1000(n-1) = 0,2926.$$

M. Mascart a trouvé, pour la raie D, sans spécifier s'il s'agissait de D_1 ou de D_2,

$$1000(n-1) = 0,2927.$$

Les deux résultats sont bien concordants. Il convient de remarquer que le nombre donné par M. Mascart est indépendant du coefficient relatif à la température parce qu'il a été déterminé au voisinage de 0°.

HYDROGÈNE.

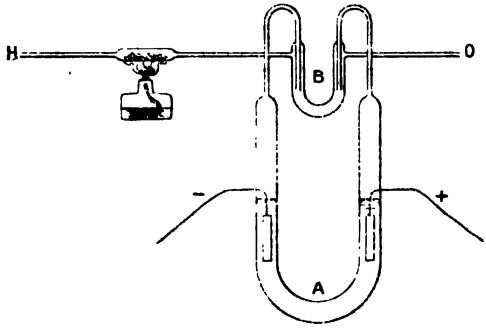
L'hydrogène était un gaz particulièrement intéressant à étudier; en effet, le rapport $\frac{n-1}{d}$ est sensiblement le même pour les différents gaz, tandis que pour l'hydrogène il atteint une valeur sept fois plus grande environ. Il semble donc bien que l'hydrogène influe d'une manière toute spéciale sur la marche de la lumière.

J'ai d'abord cherché à avoir de l'hydrogène aussi pur que possible. Après divers tâtonnements je me suis arrêté au dispositif suivant :

Le gaz est préparé par l'électrolyse d'une solution de potasse pure dans l'eau distillée; cette solution est faite au maximum de conductibilité; sa densité est alors 1,27, sa résistance spécifique 1,85 ohm.

La disposition de l'appareil est représentée par le diagramme suivant :

Fig. 6.



La dissolution de potasse est contenue dans un tube A en U de 3^{cm} de diamètre et d'une hauteur de 20^{cm}. Le courant de quatre accumulateurs est amené à deux électrodes de platine par deux fils de platine soudés aux deux branches du tube; l'hydrogène se dégage dans la branche de gauche, l'oxygène dans celle de droite. Comme il pouvait se produire une différence de pression entre la pression de l'atmosphère où se dégageait l'oxygène et celle du récipient où l'on recueillait l'hydrogène, on a dû mettre un égaliseur de niveau B.

Les deux tubes, venant des deux branches du tube A, plongent dans le mercure contenu dans le tube B en U et arrivent au même niveau.

La pression sera donc toujours la même dans les deux branches du tube A et la différence de pression entre les deux côtés H et O se fera seulement sentir sur les niveaux

dans le tube B, où elle ne pourra produire que de faibles dénivellations, le tube B contenant du mercure.

Pour éliminer toute trace d'oxygène entraîné, le courant d'hydrogène passe sur de la mousse de platine légèrement chauffée au moyen d'une lampe à alcool.

Le gaz traverse ensuite un flacon laveur à acide sulfurique, puis deux tubes à potasse récemment fondue d'une longueur totale de $1^m,50$.

J'ai obtenu ainsi de l'hydrogène très pur. Pour m'en rendre compte, j'ai analysé, soit du gaz sortant directement de l'appareil producteur, soit du gaz sur lequel avaient porté les expériences.

Les analyses sont faites au moyen de l'eudiomètre de Regnault (1).

L'oxygène pur nécessaire était préparé, comme l'indique Bunsen, en chauffant, dans une petite cornue de verre, du chlorate de potasse pur et desséché. On le conservait dans des flacons de verre bouchés à l'émeri, comme l'indique M. Berthelot.

J'ai suivi scrupuleusement, pour l'installation de l'eudiomètre et pour sa manipulation, les indications données par Regnault.

Les gaz étaient ramenés au même volume et l'on mesurait les forces élastiques.

Voici une de ces analyses, à titre d'exemple :

	Volume du gaz.	Force élastique ramenée à 0.	Température.
Oxygène seul.....	V	839,03	15,90
Oxygène + hydrogène.	V	1190,10	16,13
Résidu après étincelle..	V	665,43	16,22

Les niveaux étaient lus sur les tubes de l'eudiomètre,

(1) *Annales de Chimie et de Physique.*

qui étaient divisés en millimètres, au moyen d'un viseur. On appréciait le $\frac{1}{10}$ de division.

La température de l'eau du manchon était donnée par un thermomètre au cinquantième de degré.

Les pressions doivent être ramenées à la même température 16°, 13 et l'on doit les corriger aussi des variations de la force élastique maxima de la vapeur d'eau. On trouve ainsi :

Hydrogène introduit.....	350,16
Volume disparu	524,98
$\frac{2}{3}$ volume disparu	349,99

L'hydrogène introduit et l'hydrogène disparu diffèrent donc de 0,17; ils sont donc identiques à $\frac{17}{35000}$, soit à $\frac{1}{2000}$ près.

Je ne crois pas d'ailleurs l'eudiomètre de Regnault susceptible de donner une pareille précision. On ramène, en effet, les gaz au même volume, qui était ici d'environ 20^{cm^3}, en ramenant toujours le ménisque en coïncidence avec le trait 400 du tube eudiométrique.

Comme on lit le $\frac{1}{10}$ de division, admettons qu'on apprécie la coïncidence à $\frac{1}{30}$ de division : cela fait sur le volume une erreur possible de $0^{cm^3},004$, donc une erreur relative possible de

$$\frac{0,004}{20} = \frac{1}{5000},$$

et, par suite, une erreur relative possible de $\frac{1}{5000}$ sur la pression.

Prenons l'exemple ci-dessus.

Erreur absolue possible sur la première lecture de....	$\frac{8}{50}$.
» deuxième lecture de....	$\frac{12}{50}$.
» troisième lecture de....	$\frac{7}{50}$.

L'hydrogène introduit de même que l'hydrogène disparu

sont donc connus avec une erreur relative

$$\frac{\frac{2}{5}}{350} = \frac{1}{850}.$$

Mes différentes analyses, faites à différents moments, m'ont toutes donné des résultats où l'hydrogène introduit et l'hydrogène disparu différaient de moins de $\frac{1}{850}$. S'il y a une impureté, elle est plus faible que celle qu'indique cette proportion, et l'eudiomètre de Regnault est incapable de la dévoiler. Je ferai cependant remarquer que, dans le plus grand nombre de mes analyses, le résultat est le même que celui de l'analyse ci-dessus : l'hydrogène introduit un peu plus grand que l'hydrogène disparu.

J'ajouterai aussi que la manipulation de l'eudiomètre Regnault est très délicate et qu'elle exige un certain apprentissage (1).

β. Voici le Tableau de quatre expériences :

	1.		2.		3.		4.	
A...	4,11	2,80	3,60	2,33	2,56	1,34	1,64	0,47
A'..	3,60	2,28	3,06	1,79	2,09	0,87	1,16	0
B...	3,34	3,14	2,82	2,66	1,76	1,67	0,87	0,82
B'..	3,26	3,06	2,75	2,59	1,72	1,64	0,85	0,79
p...	435,74	434,49	469,61	468,33	436,14	435,17	452,50	443,52
f...	250,25	250,2	270,36	270,27	250,75	250,75	260,66	255,91
t...	20°,30	20°,30	20°,25	20°,26	20°,35	20°,37	20°,40	20°,40
β...	— 0,00093		— 0,00086		— 0,00085		— 0,00071	

La moyenne de ces différentes valeurs est — 0,00085, identique à la valeur trouvée par M. Mascart.

(1) Elle ne se fait bien, d'ailleurs, avec rapidité, sûreté et précision, que si elle est faite par deux opérateurs. Aussi profiterai-je de cette occasion pour remercier M. Pierre Lalance, garçon du laboratoire, qui m'a aidé, dans ces analyses, avec autant d'habileté que de dévouement.

Il semble toutefois que β irait en croissant avec la pression. Regnault a trouvé le même résultat pour la valeur du coefficient relatif à la densité.

Dispersion. $n - 1$ ayant sensiblement pour l'hydrogène une valeur moitié moindre que celle relative à l'air, à la même pression et à la même température, on fut obligé de faire entre A et B une différence de pression deux fois plus grande, pour avoir le même aspect dans le spectre. Aussi dans quelques-unes de ces expériences, où F dépassait 1000, on n'a pas pu mesurer les pressions. On a compté F directement.

Voici une de ces expériences :

$$F = 1550,84.$$

Raies.	m.	m_1.	δ.	$\frac{F}{\delta}$.
1....	74,12	61,98	136,10	11,395
D_1...	»	»	»	»
3....	85,24	71,50	156,74	9,895
4....	142,17	119,00	261,17	5,9383
5....	204,87	171,50	376,37	4,1206
6....	234,17	196,00	430,17	3,6052

Voici le Tableau des résultats d'un certain nombre d'expériences :

F.	Raie 6. $\frac{F}{\delta} = 3,6090$	M−O	Raie 5. $\frac{F}{\delta} = 4,1265$	M−O	Raie 4. $\frac{F}{\delta} = 5,9450$	M−O	Raie 3. $\frac{F}{\delta} = 9,9061$	M−O	Raie 1. $\frac{F}{\delta} = 11,398$	M−O
801,51	3,6065	+25	4,1211	+54	5,9417	+33	9,8966	+ 95	11,406	− 8
1204,16	3,6139	−49	4,1288	−23	5,9477	−27	9,9070	− 9	11,401	− 3
1550,84	3,6052	+38	4,1206	+59	5,9383	+67	9,8950	+111	11,395	+ 3
1360,00	3,6151	−61	4,1316	−51	5,9531	−81	9,9160	− 99	11,392	+ 6
862,88	3,6109	−19	4,1284	−19	5,9509	−59	9,9147	− 86	11,398	0
1000,85	3,6042	+48	4,1217	+48	5,9380	+70	9,8960	+101	11,403	− 5
919,50	3,6088	+ 2	4,1287	−22	5,9468	−18	9,9191	−130	11,396	+ 2
908,63	3,6068	+22	4,1255	+10	5,9466	−16	9,9066	− 5	11,396	+ 2
894,14	3,6085	+ 5	4,1256	+ 9	5,9459	− 9	9,9161	−100	11,395	+ 3
901,50	3,6110	−20	4,1258	+ 7	5,9415	+35	9,8975	+ 86	11,405	− 7
895,60	3,6088	+ 2	4,1338	−73	5,9445	+ 5	9,9027	+ 34	11,395	+ 3

Les valeurs moyennes de $\frac{F}{\delta}$ sont inscrites dans la première ligne. Avec ces valeurs on a calculé

$$R = \frac{n' - n}{n - 1}, \qquad d = \frac{n' - n}{n - 1}$$

et le coefficient b de la formule de Cauchy $n - 1 = \left(1 + \frac{b}{\lambda^2}\right)$.

Voici le Tableau des résultats :

Radiations.	Longueurs d'onde dans l'air.	R.	d.	b.
	μ			
1.....	0,6438	0,9961	−0,0039	0,0085
D_1....	0,589616	»	»	»
3.....	0,5378	1,0042	+0,0042	0,0074
4.....	0,5085	1,0075	0,0075	0,0077
5.....	0,4800	1,0114	0,0114	0,0079
6.....	0,4677	1,0130	0,0130	0,0078
		Moyenne de b.....		0,0077

On voit que pour l'hydrogène, comme pour l'air, la formule

$$n - 1 = a\left(1 + \frac{0,0077}{\lambda^2}\right)$$

représente bien les résultats des expériences du côté du violet et donne un résultat trop faible du côté du rouge.

Entre les deux raies A et H du spectre, on trouve

$$\frac{n_H - n_A}{n_D - 1} = 0,035.$$

Réfraction absolue. — On a calculé la valeur de $\psi_{20} = \frac{l_0}{\lambda}(n - 1)_{20}$ par la formule

$$\psi_{20} = \frac{F}{P}[1 + (b - c)\theta - at + \alpha(t - 20)]$$
$$\left\{1 - \beta\left[\frac{(A^2 - B^2) - (A'^2 - B'^2)}{P} - 1\right]\right\};$$
$$b - c = 0,000161, \qquad a = 0,000017, \qquad \alpha = 0,003661.$$

Voici le Tableau des expériences :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
A.....	2,30	1,78	3,08	3,91	4,12	2,56	1,64
A'.....	0,90	0,22	1,16	2,15	2,28	0,87	0
B.....	1,60	1,05	2,23	3,11	3,34	1,76	0,87
B'.....	1,50	0,96	2,03	2,95	3,06	1,64	0,77
P.....	1376,62	1484,80	1721,96	1600,24	1555,36	1556,54	1553,44
F.....	801,5	862,9	1000,85	919,5	894,4	901,5	895,6
θ.....	19,50	19	18,50	22	21,9	22	21,95
t.....	17°,50	17°,95	17°,25	20°,30	20°,30	20°,30	20°,30
ψ_{20}.....	0,57913	0,57896	0,57840	0,57830	0,57870	0,57794	0,57800

Ces résultats sont d'une concordance très satisfaisante. La moyenne est

$$\psi_{20} = 0,57850.$$

Elle donne pour

$$\psi_0 = \psi_{20}(1 + 0,003661 \times 20)$$

la valeur

$$\psi_0 = 0,62080.$$

La valeur de ψ_0, correspondant à la pression de $0^m,76$ de mercure, sera

$$\psi_{0^m,76} = \psi . \frac{1 + \beta 0,76}{1 + \beta}$$
$$= 0,4718.$$

Il en résulte que le rapport

$$\frac{\text{réfraction hydrogène}}{\text{réfraction air}} = 0,4750,$$

et pour la valeur de la réfraction de l'hydrogène à 0° et sous la pression de $0^m,76$ de mercure

$$1000(n - 1) = 0,1390.$$

Ces valeurs diffèrent excessivement peu de celles trouvées par M. Mascart et les différences peuvent très bien s'expliquer par la différence du gaz soumis aux expériences, et par l'incertitude de la correction qu'on fait

subir aux résultats trouvés pour éliminer l'erreur résultant de l'impureté du gaz.

Je n'ai pas fait de correction de ce chef, ayant supposé le gaz pur; mais, comme je ne suis pas sûr, comme on l'a vu, qu'il n'y ait pas $\frac{1}{1000}$ d'impureté, voyons quelle correction cela entraîne.

Appliquons la loi des mélanges.

Désignons par $Ob - 1$ la réfraction du gaz étudié,

» $H - 1$ celle de l'hydrogène pur,

» $a - 1$ celle de l'air.

On a

$$1000(Ob - 1) = 999(H - 1) + a - 1;$$

or on sait que

$$a - 1 = 2(H - 1),$$

sensiblement, donc

$$(H - 1) = (Ob - 1) - \frac{1}{1000}(Ob - 1).$$

Nous obtenons alors pour la réfraction de l'hydrogène

$$0,13886,$$

qui se rapproche encore davantage du nombre de M. Mascart, qui est

$$0,1387.$$

Pour la dispersion, j'arrive à un résultat contraire à celui de M. Mascart. Je trouve l'hydrogène plus dispersif que l'air.

M. Mascart n'a probablement pas pu déterminer exactement la dispersion de l'hydrogène à cause de la disposition de son appareil, qui ne lui permettait pas d'obtenir pour δ, dans le cas de l'hydrogène, un nombre assez grand.

OXYDE DE CARBONE.

L'oxyde de carbone fut préparé par la décomposition de l'acide oxalique par l'acide sulfurique.

Le gaz traversait un flacon laveur à potasse, où il se dépouillait de la plus grande partie de son acide carbonique et venait ensuite dans un ballon de 1^{lit} de capacité rempli d'une dissolution chlorhydrique de sous-chlorure de cuivre. L'oxyde de carbone se dissolvait dans cette liqueur jusqu'à saturation.

Le ballon était alors adapté à l'appareil. On le chauffait au bain-marie vers 40° environ. L'oxyde de carbone se dégageait, traversait un flacon laveur à eau, puis un laveur à potasse destinés à arrêter l'acide chlorhydrique qui pourrait être entraîné. Le gaz achevait de se dessécher en traversant deux éprouvettes à ponce sulfurique et un tube de 50^{cm} de longueur rempli de potasse récemment fondue.

On faisait l'analyse du gaz en l'absorbant avec la dissolution chlorhydrique de sous-chlorure de cuivre. Dans toutes les analyses faites, le résidu non absorbable a toujours été compris entre $\frac{1}{100}$ et $\frac{1}{200}$ du volume primitif.

Cette faible impureté n'a évidemment aucune influence sur la dispersion : on en tiendra compte dans le calcul de la réfraction.

Calcul de β.

	1.		2.		3.	
A...	3,11	2,28	2,30	1,53	1,16	0,71
A'..	2,78	1,95	2,02	1,25	0,83	0,38
B...	2,59	2,49	1,82	1,76	0,78	0,77
B'..	2,55	2,45	1,80	1,74	0,77	0,76
p...	291,97	293,32	255,02	255,50	316,92	317,28
f...	402,23	403,00	350,00	350,00	433,85	433,85
t...	22°,95	22°	22°,98	23°,05	23°,67	23°,68
β...	$\beta = 0,0013$		$\beta = 0,0011$		0,0014	

J'ai adopté finalement $\beta = 0,0011$, parce que c'était cette valeur qui rendait le mieux ψ_{23} constante.

Dispersion. — Voici le Tableau des résultats des expériences :

F.	Raie 6. $\frac{F}{\delta} = 3,5976$	M − O	Raie 5. $\frac{F}{\delta} = 4,1120$	M − O	Raie 4. $\frac{F}{\delta} = 5,9270$	M − O	Raie 3. $\frac{F}{\delta} = 9,8730$	M − O	Raie 1. $\frac{F}{\delta} = 11,367$	M − O
1386,7	3,5981	− 5	4,1069	+51	5,9273	− 3	9,8768	− 38	11,366	+ 1
144,02	3,5944	+32	4,1089	+31	5,9207	+63	9,8695	+ 35	11,370	− 3
1410,5	3,5945	+31	4,1216	−96	5,9269	− 1	9,8830	−100	11,370	− 3
1312,1	3,5960	+16	4,1127	− 7	5,9248	+22	9,8656	+ 74	11,366	+ 1
1200,5	3,5984	− 8	4,1117	+ 3	5,9270	0	9,8759	− 29	11,374	− 7
1330,0	3,6004	−28	4,1163	−43	5,9335	−65	9,8687	+ 43	11,372	− 5
1300,75	3,6046	−70	4,1089	+31	5,9254	+16	9,8728	+ 2	11,359	+ 8
1130,94	3,5971	+ 5	4,1107	+13	5,9255	+15	9,8747	− 17	11,366	+ 1
1029,7	3,545	+31	4,1096	+24	5,9239	+31	9,8725	+ 5	11,368	− 1
976,5	3,5983	− 7	4,1128	− 8	5,9316	−46	9,8833	−103	11,366	+ 1

Les moyennes des résultats de toutes ces expériences, très concordantes, sont inscrites dans la première ligne.

Elles ont permis de calculer les nombres du Tableau suivant :

Radiations.	Longueurs d'onde dans l'air.	$R=\frac{n'-1}{n-1}$.	$d=\frac{n'-n}{n-1}$.	B.
	μ			
1.....	0,6438	0,9959	—0,0041	0,0092
D_1.....	0,589616	»	»	»
3.....	0,5378	1,0045	+0,0045	0,0080
4.....	0,5085	1,0079	0,0079	0,0082
5.....	0,4800	1,0121	0,0121	0,0084
6.....	0,4677	1,0137	0,0137	0,0083

Pour l'oxyde de carbone aussi, la formule de Cauchy

$$n-1=a\left(1+\frac{0,0082}{\lambda^2}\right)$$

représente bien les expériences du côté du violet et donne un résultat trop faible du côté du rouge.

On trouve avec cette formule que la dispersion entre les raies A et H du spectre $\frac{n_H-n_A}{n_D-1}$ est égale à 0,0378.

Réfraction absolue. — Dans les calculs de la réfraction absolue j'ai adopté, pour la valeur de β, la valeur 0,0011 et j'ai calculé l'expression

$$\psi_{23}=\frac{F}{P}\left[1+(b-c)\theta-at+\alpha(t-23)\right]\left\{1-\beta\left[\frac{(A^2-B^2)-(A'^2-B'^2)}{P}-1\right]\right\};$$

$b-c=0,000161$, $a=0,000017$, $\alpha=0,00367$, $\beta=0,0011$.

Voici le Tableau de sept expériences :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
A.....	0,74	1,16	1,6	2,06	2,37	2,30	3,11
A'.....	0,01	0,38	0,79	1,25	1,47	1,25	1,95
B.....	0,38	0,79	1,22	1,68	1,96	1,82	2,59
B'.....	0,36	0,76	1,18	1,62	1,88	1,74	2,45
P.....	714,80	752,9	774,23	752,22	824,74	969,6	1020,33
F.....	976,47	1029,7	1059,82	1030,68	1130,94	1331	1404,2
θ.....	25	24,95	24,75	24,60	25,30	24,85	23,80
t.....	23°,70	23°,68	23°,60	23°,58	23°,40	23°,05	22°,90
ψ_{23}.....	1,37485	1,37510	1,37500	1,37516	1,37490	1,37480	1,37542

Ces expériences, sauf la dernière, où la correction relative à β prend une plus grande importance, sont d'une concordance aussi satisfaisante que possible.

La moyenne de ces valeurs est 1,37496.

On aura la valeur de $\psi_0 = \frac{e_0}{\lambda}(n-1)_0$, relative à la température 0°, par la relation

$$\psi_0 = \psi_{23}(1 + 23 \times 0{,}00367);$$

on trouve

$$\psi_0 = 1{,}4910.$$

La correction relative à l'impureté se fera d'après la relation

$$99(CO - 1) + a - 1 = 100\psi_0;$$

or, on a sensiblement

$$a - 1 = \frac{1}{1{,}15}(CO - 1);$$

on tire de là, pour la valeur $(CO - 1)$, réfraction de l'oxyde de carbone à 0° et sous la pression de 1^m de mercure,

$$\psi_0 = 1{,}49294.$$

Le rapport de la réfraction de l'oxyde de carbone à la réfraction de l'air est

$$\frac{1{,}49294}{1{,}3071} = 1{,}1422,$$

ce qui donne, pour la réfraction de l'oxyde de carbone à 0° et sous la pression de $0^m,76$ de mercure,

$$1000(n-1) = 0,3342.$$

M. Mascart a donné pour le rapport des réfractions 1,1446, et pour la valeur de la réfraction 0,3350.

ACIDE CARBONIQUE.

L'acide carbonique fut préparé par l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur le marbre. On employait un appareil à dégagement continu de Kipp. Le gaz traversait une éprouvette à pied contenant des morceaux de craie humectés d'eau, puis un flacon laveur à eau, destinés à arrêter les vapeurs d'acide chlorhydrique; puis le gaz traversait ensuite des appareils desséchants : flacon laveur à acide sulfurique, éprouvettes à ponce sulfurique préparées pour la circonstance.

Avant chaque introduction du gaz dans l'appareil, comme la dissolution chlorhydrique, revenant au contact de l'air, avait pu en dissoudre, on laissait le gaz se dégager au dehors immédiatement à la sortie de l'appareil de production.

On ne réussit cependant pas à avoir de l'acide carbonique rigoureusement pur. L'analyse était faite par la potasse. On en recueillait un assez grand volume, 200^{cc} environ. On l'absorbait par la potasse, et le résidu, trop faible pour être évalué dans la même éprouvette, était transvasé dans une petite éprouvette, où on le mesurait; il s'est toujours trouvé inférieur à 1^{cc}, sans cependant descendre jamais beaucoup au-dessous de cette valeur. Le gaz contenait donc $\frac{1}{200}$ d'air.

Dans toutes les expériences sur l'acide carbonique, on a compté F directement.

Voici une expérience à titre d'exemple :

$$F = 934,12.$$

	m.	m_1.	δ.	$\frac{F}{\delta}$.
1.....	40,51	41,01	— 81,52	—11,458
D_1.....	»	»	»	»
3.....	46,74	46,88	93,62	9,9778
4.....	77,63	78,15	155,78	5,9963
5.....	111,67	112,58	224,25	4,1657
6.....	127,50	128,64	256,14	3,6485

Voici le Tableau des expériences :

F.	Raie 6. $\frac{F}{\delta} = 3{,}6490$.	M−O	Raie 5. $\frac{F}{\delta} = 4{,}1676$.	M−O	Raie 4. $\frac{F}{\delta} = 5{,}9980$.	M−O	Raie 3. $\frac{F}{\delta} = 9{,}9813$.	M−O	Raie 1. $-\frac{F}{\delta} = 11{,}452$.	M−O
1505	3,6443	+47	4,1648	+ 28	5,9943	+ 37	9,9788	+ 25	11,445	+ 7
1381,6	3,6525	—35	4,1714	— 38	6,0110	—130	10,0000	—187	11,447	+ 5
1550,87	3,6480	+10	4,1643	+ 33	5,9981	— 1	9,9740	+ 73	11,445	+ 7
1558,28	3,6470	+20	4,1638	+ 38	5,9932	+ 48	9,9737	+ 76	11,446	+ 6
1528,74	3,6527	—37	4,1728	— 52	6,0037	— 57	9,9825	— 12	11,455	— 3
1612,43	3,6480	+10	4,1664	+ 12	6,0017	— 37	9,9890	— 77	11,459	— 7
743,75	3,6487	+ 3	4,1654	+ 22	5,9980	0	9,9755	+ 58	11,461	— 9
736,00	3,6504	—14	4,1674	+ 2	5,9969	+ 11	9,9801	+ 12	11,457	— 5
730,27	3,6480	+10	4,1677	— 1	6,0010	— 30	9,9941	—128	11,446	+ 6
810,46	3,6452	+28	4,1633	+ 43	5,9928	+ 52	9,9725	+ 88	11,458	— 6
934,12	3,6485	+ 5	4,1657	+ 19	5,9963	+ 17	9,9778	+ 35	11,458	— 6
942,51	3,6541	—51	4,1779	+103	5,9887	— 7	9,9782	+ 31	11,453	— 1
1549,00	3,6547	—57	4,1676	0	5,9971	+ 9	9,9768	+ 45	11,453	— 1

Pour l'expérience dont les résultats sont dans la dernière ligne, un accident ayant empêché de compter les franges, le nombre 1549 a été obtenu en prenant, comme valeur de δ pour la raie 5, la valeur moyenne des expériences précédentes.

Au moyen des valeurs moyennes de $\frac{F}{\delta}$ qui sont consignées dans la première ligne, on a calculé les nombres du Tableau suivant :

Raies.	Longueur d'onde dans l'eau.	$R = \frac{n'-1}{n-1}$.	$d = \frac{n'-1}{n-1}$.	b.
	μ			
1.....	0,6438	0,9966	—0,0034	0,0075
D_1.....	589616	»	»	»
3.....	5378	1,0035	0,0035	0,0062
4.....	5085	1,0062	0,0062	0,0064
5.....	4800	1,0094	0,0094	0,0065
6.....	4767	1,0106	0,0106	0,0064

Pour l'acide carbonique comme pour les gaz précédents, la formule

$$n - 1 = a\left(1 + \frac{0,0064}{\lambda^2}\right)$$

donne bien les résultats des expériences pour les radiations du côté du violet, mais un résultat trop faible pour les radiations du côté du rouge.

Entre les deux raies A et H du spectre, la dispersion $\frac{n_H - n_A}{n_D - 1}$ est égale à 0,0313.

Réfraction absolue. — Je n'ai pas déterminé directement pour l'acide carbonique la valeur du coefficient β. Mes expériences étant faites à 16° et M. Mascart ayant étudié la réfraction de l'acide carbonique à 17°, j'ai pris la valeur de β qu'il a déterminée, soit 0,0072.

On verra, d'ailleurs, que cette valeur convient parfaitement en remarquant que les différentes valeurs de ψ_{16} obtenues sont bien concordantes.

Voici le Tableau des expériences :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
A.....	2,30	3,06	2,29	1,86	1,35	2,07	1,99	1,68	1,57
A'.....	1,59	2,20	1,47	1,00	0,51	1,65	1,57	1,23	1,05
B.....	1,97	2,67	1,89	1,46	0,95	1,88	1,80	1,47	1,33
B'.....	1,95	2,60	1,88	1,41	0,91	1,84	1,76	1,44	1,30
P.....	715,59	793,62	804,36	806,71	801,48	384,43	381,84	422,44	487,83
F.....	1381,6	1550,8	1558,2	1549	1528,7	743,7	736	810,4	934,1
θ.....	17,5	16,5	16,8	16,1	16,8	16	17,2	16,8	16,7
t.....	16°	15°,6	15°	15°,3	15°,3	15°,1	15°,6	15°,7	15°,9
ψ_{16}....	1,89495	1,89624	1,89593	1,89404	1,89700	1,89476	1,89413	1,89493	1,89607

La moyenne de ces différentes valeurs donne

$$\psi_{16} = 1,8954,$$

qui donne pour

$$\psi_0 = \psi_{16}(1 + 16 \times 0,00371),$$
$$\psi_0 = 2,0079.$$

En faisant la correction relative à l'impureté de $\frac{1}{200}$ par la formule

$$199(CO^2 - 1) + a - 1 = 200(Ob - 1),$$

on obtient

$$(CO^2 - 1) = (1 + \tfrac{1}{600})(Ob - 1);$$

donc la valeur de ψ_0 relative à l'acide carbonique pur est

$$\psi_0 = 2,0112.$$

Le rapport de la réfraction de l'acide carbonique à celle de l'air est, par suite,

$$\frac{2,0112}{1,3071} = 1,5387,$$

nombre qui donne, pour la réfraction de l'acide carbonique à 0° et sous la pression de $0^m,76$ de mercure pour la raie D_1,

$$1000(n - 1) = 0,4502.$$

En résumé, j'ai réalisé une disposition optique commode pour l'étude de la réfraction des gaz par la méthode des interférences.

Grâce à cela j'ai pu déterminer, avec plus de précision qu'on ne l'avait fait jusqu'ici, la dispersion des gaz étudiés et, de plus, j'ai profité de ces expériences pour obtenir en même temps, pour la réfraction absolue de chacun de ces gaz, en particulier pour celle de l'air qui présente un grand intérêt, un nombre qui me paraît au moins du même ordre de précision que ceux déjà donnés.

On remarquera que, pour les gaz étudiés, la dispersion va en croissant dans l'ordre suivant : air, acide carbonique, hydrogène, oxyde de carbone. Il ne semble y avoir aucun lien entre cette constante et la densité ou la réfraction du gaz. Cette conséquence fait penser qu'une théorie complète de l'influence de la matière pondérable sur les vibrations des molécules d'éther est bien difficile à édifier.

RECHERCHES SUR LES OXYDES DE L'AZOTE, OXYDE AZOTIQUE, OXYDE AZOTEUX, PEROXYDE D'AZOTE,

PAR MM. PAUL SABATIER ET J.-B. SENDERENS.

Les oxydes de l'azote, oxyde azoteux, oxyde azotique, peroxyde d'azote, ont été l'objet d'un très grand nombre de travaux : néanmoins, nous avons jugé utile de les étudier de nouveau, pour mieux définir quelques points de leur histoire et apporter peut-être quelque lumière nouvelle sur leur physionomie si spéciale. Cette allure, tellement différente de celle des autres groupes d'oxydes, provient de leur caractère endothermique coexistant avec une stabilité très notable, et aussi de la constitution incomplète de leurs molécules, très accusée dans l'oxyde azotique et même dans le peroxyde d'azote, peu manifeste dans l'oxyde azoteux, qui ne donne pas lieu à des produits d'addition.

La découverte récente de combinaisons d'addition de l'oxyde de carbone, gaz incomplet, avec certains métaux, nous avait amenés à penser que, peut-être, des composés analogues pourraient être réalisés à partir des oxydes incomplets de l'azote. Contrairement à nos prévisions, nos tentatives dans ce sens ont été absolument infruc-

tneuses pour ce qui concerne l'oxyde azoteux et l'oxyde azotique, où nous avons pu seulement réaliser dans certaines conditions l'oxydation des métaux, mais elles ont abouti pour le peroxyde d'azote, que nous avons réussi à fixer sur plusieurs métaux.

Le présent Mémoire concerne donc les actions diverses exercées sur les métaux et sur les oxydes métalliques par les trois oxydes de l'azote ; nos recherches y seront exposées dans l'ordre suivant :

Chapitre I. — Oxyde azotique.
Chapitre II. — Oxyde azoteux.
Chapitre III. — Peroxyde d'azote.

CHAPITRE I.

OXYDE AZOTIQUE.

D'après les mesures de M. Berthelot, la décomposition de l'oxyde azotique en ses éléments

$$AzO = Az + O$$

dégage, par molécule, $21^{Cal},6$. La destruction du gaz donne un demi-volume d'oxygène. Pour cette double raison, on pourrait prévoir qu'il possède une activité oxydante bien supérieure à celle de l'air. En réalité, il n'en est pas ainsi : le phosphore, il est vrai, y brûle avec un vif éclat, mais un charbon rouge ne s'y consume guère mieux que dans l'air, la flamme d'hydrogène s'y éteint, et le soufre ne peut y brûler qu'avec beaucoup de difficulté. La cause de cette inertie comburante paraît être surtout la lenteur avec laquelle s'accomplit la décomposition de l'oxyde azotique : en effet, ce gaz commence vers 550° à se détruire lentement, et la vitesse de destruction

n'est pas beaucoup accrue à la température du rouge (1). D'ailleurs, cette décomposition se fait selon un mécanisme compliqué, en donnant non seulement de l'azote et du peroxyde d'azote, mais encore une certaine dose d'oxyde azoteux. Les pouvoirs comburants de ce dernier gaz et du peroxyde d'azote étant notablement supérieurs à celui de l'oxyde azotique (2), on doit conclure que c'est surtout à la lenteur de la destruction qu'il convient d'attribuer l'inertie relative de l'oxyde azotique.

Cette complexité de la destruction pyrogénée du gaz permet de penser qu'il peut sans doute réaliser certaines oxydations selon un mécanisme propre, non identique à celui de l'oxygène libre. Il faudra nécessairement, pour les observer utilement, se borner aux températures où l'oxyde azotique demeure stable, c'est-à-dire inférieures à 500°.

D'autre part, l'oxyde azotique AzO est un corps incomplet, fixant immédiatement de l'oxygène, du chlore, du brome. Ainsi qu'il a été dit plus haut, nous avions espéré que sa combinaison directe avec certains métaux serait peut-être réalisable, et, dans ce but, nous avons, par un procédé analogue à celui qui a fourni le nickel-carbonyle, fait agir le gaz sur des métaux récemment réduits de leurs oxydes ; *aucun n'a fixé d'oxyde azotique.*

Mais l'affinité de l'oxyde azotique pour l'oxygène conduit à prévoir que ce corps peut jouer sans doute le rôle d'un corps réducteur, vis-à-vis de quelques oxydes. On verra plus loin qu'il en est ainsi dans plusieurs cas.

---

(1) D'après M. Berthelot, après une demi-heure de chauffe à 550°, la décomposition ne dépassait pas le quart de la masse du gaz.

(2) Les mélanges d'oxyde azotique et d'hydrogène ne détonent jamais.

§ I. — ACTIONS DE L'OXYDE AZOTIQUE SEC SUR LES MÉTAUX ET SUR LES OXYDES INFÉRIEURS.

L'action de l'oxyde azotique sur les métaux a été peu étudiée. Gay-Lussac et Thenard avaient constaté que le potassium et le sodium, chauffés dans ce gaz, le réduisent en azote. Gay-Lussac, Davy observèrent une action analogue avec l'arsenic, le zinc et le fer chauffés au rouge. Ainsi qu'on l'a fait observer plus haut, ces derniers effets pourraient provenir des produits de destruction de l'oxyde azotique, et spécialement du peroxyde d'azote.

Nous avons au contraire opéré constamment à des températures aussi basses que possible, toujours inférieures à 500° : dans ces conditions, l'oxyde azotique pouvait être regardé comme parfaitement stable.

Il fallait aussi s'adresser à un gaz absolument pur, ne contenant ni oxyde azoteux, ni peroxyde d'azote. Pour éviter ce dernier, on doit éliminer soigneusement des appareils toute trace d'air. Quant à l'oxyde azoteux, qui souille toujours le gaz préparé par l'action de l'acide nitrique sur le cuivre, il suffit, pour l'éviter, de préparer l'oxyde azotique par la réaction de l'acide azotique sur les sels ferreux.

Un ballon de 2^{lit} contient une solution concentrée et chaude de sulfate ferreux, dans laquelle tombe goutte à goutte de l'acide azotique pur contenu dans une boule à robinet : l'oxyde azotique dégagé abandonne dans un laveur à potasse les vapeurs d'acide nitrique, ainsi que les petites doses de peroxyde d'azote formées tout d'abord, puis se dessèche dans un flacon à acide sulfurique et dans une colonne à ponce sulfurique, et arrive dans un tube horizontal muni de deux robinets à trois voies placés l'un après l'autre en avant du tube plus large où doit

avoir lieu la réaction. Le conduit latéral du premier robinet plonge verticalement dans du mercure recouvert d'une solution concentrée de sulfate ferreux.

Le conduit latéral du second robinet communique avec un puissant appareil producteur d'hydrogène pur et sec : il permet donc au début de la réaction, non seulement de réduire, si c'est nécessaire, les oxydes contenus dans le tube large, mais, en outre, de chasser tout l'air contenu dans ce tube et dans les tubes d'accès jusqu'au premier robinet. Cette précaution ayant été prise, le courant d'hydrogène demeurant toujours établi par le second robinet, on détermine lentement la production d'oxyde azotique. Tout d'abord, grâce au premier robinet, le gaz encore impur et mélangé d'azote et de peroxyde se dégage tout entier à travers le mercure et le sulfate ferreux. Quand on reconnaît qu'il est totalement absorbable par cette dernière solution, on dirige le gaz vers le second robinet. L'oxyde azotique n'a qu'à chasser l'hydrogène pour se rendre dans le tube à réactions, où il arrive sans avoir rencontré une trace d'air.

Faute de s'entourer de ces précautions, le gaz apporterait sur la matière oxydable de petites quantités de peroxyde d'azote, qui troubleraient son action propre.

Ce mode de préparation fournit un gaz absolument pur, entièrement absorbable par le sulfate ferreux : malheureusement, le dégagement n'est pas très régulier, et parfois, surtout à la fin de l'opération, quand la majeure partie de l'acide azotique a été ajoutée, il prend une allure trop rapide et quelque peu explosive, qui peut déterminer la rupture du ballon générateur. Pour éviter cet inconvénient, nous avions muni ce dernier d'une sorte de soupape de sûreté : un tube large, deux fois recourbé à angle droit, traverse d'une part le bouchon du ballon et, de l'autre, vient plonger verticalement dans du mercure. Le niveau de ce dernier est réglé de telle façon que dans son dégage-

ment normal, le gaz ne puisse s'écouler par cette voie et soit envoyé tout entier dans les appareils : mais une légère augmentation de pression détermine la sortie directe du gaz au travers du mercure. On peut d'ailleurs en retenir la majeure partie en recouvrant le mercure avec une solution d'un sel ferreux.

Les métaux ou oxydes soumis à l'action du gaz oxyde azotique étaient renfermés dans des nacelles disposées dans un tube en verre de Bohême au-dessus d'une grille à gaz bien réglée. Un thermomètre à mercure gradué jusqu'à 460° (Alvergniat) était couché dans la rigole métallique de chauffe : le réservoir étant juxtaposé à la nacelle examinée, l'élévation de température étant très lente, on avait ainsi une valeur approchée de la température du corps contenu dans la nacelle.

Voici quels résultats ont été observés :

Les métaux inoxydables à l'air, *argent* (lames ou argent pulvérulent provenant de la réduction du chlorure), *platine* (lames ou mousse), *or*, ne sont pas oxydés par l'oxyde azotique.

L'*aluminium* en limaille ne paraît pas altéré.

Le *mercure* liquide, chauffé progressivement jusqu'à l'ébullition, se maintient parfaitement brillant dans l'oxyde azotique : sa vapeur ne subit encore à 450° aucune oxydation appréciable.

Les métaux usuels, oxydables à l'air, pris à l'état fondu ou en lames, ne s'oxydent que très imparfaitement dans l'oxyde azotique, même quand on élève la température jusqu'au rouge sombre. Le *cuivre* (en tournure), le *fer* (clous brillants), se recouvrent seulement d'irisations superficielles.

Le *cadmium* et le *zinc* fondus se ternissent : mais un anneau mince de cadmium obtenu par vaporisation de ce métal se transforme complètement en oxyde brun CdO, identique à celui que donnerait l'air.

Le *plomb* s'oxyde plus vite en donnant de la litharge jaune PbO. Dans les mêmes conditions, c'est-à-dire vers 450°, un courant d'air prolongé donnerait une certaine proportion de minium Pb^3O^4 rouge.

Les résultats sont bien plus nets et plus intéressants si l'on s'adresse aux métaux obtenus à l'état divisé en réduisant les oxydes par l'hydrogène.

Nickel. — L'oxyde pur du commerce est toujours coloré en gris foncé par une petite quantité de sesquioxyde. Dans l'hydrogène, ce dernier est réduit au-dessous de 200° : le protoxyde jaune qui demeure est à son tour réduit à partir de 270° et fournit le métal en une poudre grise. L'oxyde azotique n'agit pas sur ce dernier à froid; mais si l'on chauffe progressivement dans un courant rapide du gaz, on observe à 200° une vive incandescence : il reste du protoxyde NiO, jaune verdâtre, soluble dans l'acide chlorhydrique sans dégagement d'hydrogène ni de chlore.

Le nickel réduit, chauffé dans un courant d'air, donne une incandescence beaucoup moins brillante et laisse un oxyde gris foncé contenant un peu de sesquioxyde.

Cobalt. — La réduction du protoxyde par l'hydrogène commence vers 320° et a été poursuivie au-dessous de 380°. Le métal gris foncé, chauffé peu à peu dans l'oxyde azotique, devient incandescent vers 120° et fournit du protoxyde marron CoO, soluble dans l'acide chlorhydrique sans aucun dégagement de chlore.

Au contraire, dans un courant d'air, le cobalt réduit brûle, même à la température ordinaire (1), en donnant non du protoxyde, mais un oxyde intermédiaire noir Co^3O^4. Le dosage à l'état métallique a donné :

Cobalt pour 100....	Trouvé.....	73,5
	Calculé.....	73,4

(1) Si la réduction a eu lieu à basse température.

Ce dernier oxyde se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré avec un dégagement très net de chlore.

Fer. — Le peroxyde de fer, chauffé dans l'hydrogène, commence à être réduit vers 350°, mais pour achever la réduction il faut chauffer assez longtemps au rouge. Le fer réduit ainsi obtenu ne subit à froid aucune action de l'oxyde azotique, mais à 200° il y brûle vivement en donnant un oxyde gris noir d'aspect métallique, dont la composition s'écarte peu de celle du protoxyde FeO.

	Trouvé.	Calculé.	
Fer pour 100..	76,8	Pour FeO...	77,7
	76,5	Pour Fe^3O^4..	72
	77,0	Pour Fe^2O^3..	70

L'air agissant dans des conditions semblables, fournit avec incandescence du peroxyde rouge violacé Fe^2O^3.

Cuivre. — Le cuivre réduit de son oxyde (de 250° à 300°) ne s'oxyde que lentement à 200° dans l'oxyde azotique; mais chauffé davantage, au voisinage du rouge sombre, il y devient incandescent; dans tous les cas, on obtient de l'oxyde cuivreux Cu^2O, rouge cochenille.

Au contraire, dans un courant d'air, le cuivre réduit s'oxyde, avec ou sans incandescence, en donnant toujours l'oxyde noir CuO.

Antimoine. — Ce métal, préparé par l'action de l'hydrogène sur l'oxyde antimonieux Sb^2O^3 vers 420°, s'oxyde lentement à 400° dans l'oxyde azotique en régénérant l'oxyde Sb^2O^3, un peu volatil à cette température.

L'air l'oxyde plus aisément en donnant de l'oxyde intermédiaire Sb^2O^4, mêlé à l'oxyde Sb^2O^3.

Oxyde cuivreux. — Ainsi qu'on pouvait le prévoir d'après sa formation exclusive dans l'oxydation du cuivre par l'oxyde azotique, ce gaz n'a aucune action sur l'oxyde cuivreux rouge violacé préparé à l'avance.

Au contraire, l'air le change très facilement en oxyde noir CuO.

Oxyde manganeux. — Le peroxyde de manganèse pur, soumis à l'action de l'hydrogène, ne peut être réduit qu'à l'état de protoxyde MnO, vert jaunâtre. Celui-ci s'oxyde sans incandescence dans l'oxyde azotique en donnant de l'oxyde Mn^3O^4, brun clair, inaltérable par la calcination au rouge blanc (1).

Dans l'air, on obtient ce même oxyde plus ou moins mélangé de sesquioxyde. L'un de ces produits nous a donné à l'analyse, par calcination au rouge vif qui transforme en oxyde salin :

Manganèse pour 100...	Trouvé.....	70,8
	Calculé pour Mn^3O^4....	72,1
	Calculé pour Mn^2O^3....	69,6

Bioxyde de tungstène. — Le bioxyde brun TuO^2, préparé par l'action prolongée de l'hydrogène sur l'anhydride tungstique TuO^3 au rouge sombre, réagit au-dessous de 500° sur l'oxyde azotique et fournit avec une vive incandescence l'oxyde bleu Tu^2O^5.

Dans les mêmes conditions, l'air régénère l'anhydride tungstique jaune, mêlé avec un peu d'oxyde bleu.

Bioxyde d'uranium. — L'oxyde UO^2 brun marron est préparé par l'action de l'hydrogène sur l'oxyde uranique orangé UO^3 au rouge vif; chauffé au-dessous de 500° dans l'oxyde azotique, il s'oxyde avec une incandescence assez vive en donnant de l'oxyde noir U^2O^5 qui, calciné à l'air, se change en oxyde vert U^3O^8.

Dans l'air, le bioxyde UO^2 donne, sans incandescence notable, l'oxyde vert jaunâtre U^3O^8.

(1) M. Güntz, en opérant sur du manganèse métallique provenant de la distillation de son amalgame, a trouvé qu'il brûle à froid dans l'oxyde azotique (*Bull. Soc. chim.*, 1892, t. VII, p. 278).

Sesquioxyde de molybdène. — L'oxyde noir Mo^2O^3 a été obtenu en maintenant au rouge sombre dans l'hydrogène l'anhydride molybdique MoO^3. Chauffé dans l'oxyde azotique, il brûle vivement en donnant du bioxyde violet MoO^2.

Au contraire, l'air régénère, avec une faible incandescence, l'anhydride molybdique MoO^3 blanc.

Sesquioxyde de titane. — Le composé Ti^2O^3, préparé en réduisant au rouge vif l'anhydride titanique par un courant prolongé d'hydrogène bien sec, est brun noir. Chauffé doucement dans l'oxyde azotique, il s'oxyde lentement sans incandescence et reproduit l'anhydride titanique blanc. Il n'y a pas formation d'azoture de titane.

L'air se comporte d'une manière identique.

Oxyde stanneux. — L'oxyde brun SnO, chauffé au-dessous de 500° dans l'oxyde azotique, brûle avec une belle incandescence et se change en anhydride stannique SnO^2 blanc et très léger. Ici encore l'action de l'air est semblable.

Sesquioxyde de vanadium. — Le composé Va^2O^3 noir, préparé par l'action de l'hydrogène sur l'anhydride vanadique orangé Va^2O^5, ne paraît nullement modifié dans l'oxyde azotique au-dessous de 500° et conserve ses caractères chimiques primitifs : il se dissout lentement par suroxydation dans l'acide chlorhydrique en donnant un liquide bleu; l'acide nitrique le dissout immédiatement en bleu avec dégagement d'oxyde azotique; chauffé sur une lame de platine, il brûle comme de l'amadou en se transformant en bioxyde VaO^2 noir bleuté, immédiatement soluble en bleu dans l'acide sulfurique. Cette oxydation a même lieu spontanément à froid, et finit par le transformer en oxyde VaO^2 bleu, comme l'avait déjà signalé Roscoë.

Hydrure de palladium. — Ce corps, préparé par fixation directe de l'hydrogène sur la mousse de palladium,

d'abord chauffée, puis refroidie et maintenue dans ce gaz, n'exerce aucune action notable sur l'oxyde azotique à la température ordinaire. Mais si l'on chauffe rapidement, vers 200° on observe une incandescence : l'oxyde azotique est totalement transformé en eau et ammoniaque, jusqu'à destruction complète de l'hydrure. Le palladium demeure d'ailleurs brillant et inoxydé.

Cette réaction doit être rapprochée de celle que la mousse de platine réalise sur un mélange d'hydrogène et d'oxyde azotique : la formation temporaire d'un hydrure de platine, qui agit sur le gaz comme l'hydrure de palladium, détermine sans doute le phénomène par un mécanisme semblable.

Discussion des résultats obtenus. — Ces divers résultats peuvent être résumés dans le Tableau suivant, qui indique, à côté du corps soumis à l'oxydation, la nature du produit obtenu comparativement dans l'acide azotique et dans l'air.

		Oxyde azotique.	Air.
I.	Cd.....	CdO	CdO.
	SnO.....	SnO^2	SnO^2
	Ti^2O^3.....	TiO^2	TiO^2
II.	Hg.....	Hg	HgO
	Cu^2O	Cu^2O	CuO
	Va^2O^3.....	Va^2O^3	VaO^2, puis Va^2O^5
III.	Ni	NiO	NiO, et un peu de Ni^2O^3
	Pb.....	PbO	PbO et Pb^3O^4
	Sb.....	Sb^2O^3	Sb^2O^3 et Sb^2O^4
	MnO.....	Mn^3O^4	Mn^3O^4 et Mn^2O^3
	TuO^2	Tu^2O^5	TuO^2 et un peu de Tu^2O^5
IV.	Cu.....	Cu^2O	CuO
	Co.....	CoO	Co^3O^4
	Fe.....	FeO	Fe^2O^3
	Mo^2O^3.....	MoO^2	MoO^3
	UO^2	U^2O^5	U^2O^8

Les corps du premier groupe, auxquels il convient de joindre le zinc, s'oxydent de la même manière dans l'oxyde azotique et dans l'air.

Ceux du deuxième groupe, oxydables à l'air, demeurent inaltérés dans l'oxyde azotique au-dessous de 500°.

Le troisième et le quatrième groupe comprennent les corps qui, oxydés par l'air, le sont aussi par l'oxyde azotique, mais d'une manière différente, la distinction étant surtout bien nette dans le dernier groupe.

Cette dissemblance des oxydations réalisées par l'air et par l'oxyde azotique a été, depuis la première publication de nos résultats (aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*), contestée partiellement par un travail de F. Emich (*Monatshefte für Chem.*, XV, 375, et *Ber. der deustch. chem. Ges.*, 1894, *Ref.* 724). Ce chimiste a fait agir l'oxyde azotique sur un assez grand nombre de métaux *divisés*, mais en opérant quelquefois à la température du rouge sombre, et, dans tous les cas, en réitérant plusieurs fois la réaction sur la matière pulvérisée de nouveau après chaque essai. Il est à peu près impossible d'éviter de la sorte une certaine intervention de l'air, et, d'ailleurs, la calcination prolongée au rouge sombre permet aux petites doses de peroxyde d'azote, issues de la destruction du gaz, d'agir sur les métaux. Aussi a-t-il obtenu, au lieu des protoxydes de fer et de cobalt, les oxydes Fe^2O^3 et Co^3O^4, comme pour l'air.

D'ailleurs, pour le tungstène et l'uranium, dont l'oxydation a été trouvée par le même auteur semblable dans l'air et dans l'oxyde azotique, cette oxydation a été réalisée à partir du métal lui-même et non à partir d'un oxyde inférieur. Il pourrait se faire que, par suite de l'activité plus grande du phénomène calorifique, les résultats ne soient pas identiques.

Nous ajouterons que la disparité d'oxydation a été retrouvée par Emich pour le mercure, le plomb, le cuivre.

Il résulte donc que l'oxyde azotique possède bien un pouvoir oxydant qui lui est propre et qui ne saurait être rapporté aux produits de sa destruction. Le peroxyde d'azote que donnerait cette dernière fournit, comme on le verra plus loin, des produits d'oxydation peu différents de ceux que donne l'air.

La chaleur dégagée dans les oxydations que réalise l'oxyde azotique est la somme de celle qui correspond à la production de l'oxyde métallique et de celle que fournit la destruction propre du gaz : elle est donc plus grande que pour les oxydations dans l'air, quand les oxydes formés sont analogues. On constate en effet, dans plusieurs cas, des combustions bien plus vives dans l'oxyde azotique, par exemple pour le nickel, pour le bioxyde d'uranium, pour le sesquioxyde de molybdène.

§ II. — Pouvoir réducteur de l'oxyde azotique.

L'oxyde azotique sec, mis en présence d'oxygène libre, se transforme aussitôt en peroxyde d'azote; la réaction, qui est instantanée, dégage beaucoup de chaleur,

$$AzO + O = AzO^2 \text{ dégage..... } +19^{Cal},0$$

Nous avons pensé que cette affinité pour l'oxygène devait avoir pour conséquence un *pouvoir réducteur* de l'oxyde azotique vis-à-vis d'oxydes métalliques pouvant céder facilement de l'oxygène, par exemple de certains peroxydes.

Les indications thermiques nous permettent de prévoir dans quels cas la réduction peut être espérée. En consultant le Tableau des chaleurs de formation des oxydes, on constate que, pour tous les protoxydes, la chaleur de formation est, par atome d'oxygène, supérieure à 19^{Cal}, sauf cependant pour l'oxyde d'argent où elle n'est que 7^{Cal} et pour les oxydes d'or et de platine.

Quant aux peroxydes, on y trouve de très grandes inégalités.

		Cal
$Cu^2O + O = 2CuO$	dégage.....	+38,2
$2FeO + O = Fe^2O^3$	.....	51,2
$SnO + O = SnO^2$	.....	66,0
$MnO + O = MnO^2$	.....	21,4
$Hg^2O + O = 2HgO$	.....	20,0
$BaO + O = BaO^2$	.....	12,1
$PbO + O = PbO^2$	.....	12,2
$\frac{1}{3}Cr^2O^3 + O = \frac{2}{3}CrO^3$	.....	2,1 (environ)
$Mn^2O^3 + O = 2MnO^2$	.....	chaleur faible

De ces nombres, nous pouvons déduire que l'oxyde azotique ne pourra réduire les oxydes cuivrique, ferrique, stannique, ni la plupart des protoxydes. On peut penser au contraire qu'il sera transformé en peroxyde d'azote par les peroxydes de plomb, ou de baryum, par l'anhydride chromique, par l'oxyde d'argent Ag^2O et aussi par le bioxyde de manganèse, qui sera sans doute ramené seulement à l'état de sesquioxyde.

Le résultat ne peut guère être prévu pour l'oxyde mercurique, où la valeur thermique de suroxydation diffère peu de 19^{Cal}.

Nous avons tenté l'expérience en opérant à une température où les oxydes essayés demeurent parfaitement stables : on va voir que les résultats ont été, autant qu'il était permis de l'espérer, conformes aux prévisions thermochimiques.

L'oxyde cuivrique, le peroxyde de fer, l'oxyde stannique demeurent inaltérés au-dessous de 500° dans l'oxyde azotique : il en est de même des anhydrides molybdique, titanique, tungstique, vanadique, ainsi que de l'oxyde uranique jaune UO^3.

L'*anhydride chromique* bien sec, CrO^3, est déjà réduit dès la température ordinaire ; les vapeurs rouges se déga-

gent abondamment et il reste un résidu de chromate chromique.

L'*oxyde d'argent* Ag^2O, chauffé seul, ne commence à se décomposer en ses éléments qu'au-dessus de 200°; la réduction par l'oxyde azotique a lieu dès 170° et se poursuit totalement à cette température; on obtient un résidu d'argent métallique pur.

Le *bioxyde de manganèse* MnO^2, noir, qui ne dégage d'oxygène qu'au rouge, agit sur l'oxyde azotique dès 400° et se transforme en oxyde manganique Mn^2O^3 brun foncé.

L'*oxyde puce de plomb* PbO^2, chauffé seul, est encore tout à fait stable à 450°; sa destruction n'a guère lieu qu'au rouge en donnant du minium orangé. Dans l'oxyde azotique, la réduction commence vers 315° avec dégagement de vapeurs rouges de peroxyde d'azote; mais celui-ci réagit sur une partie du bioxyde de plomb non décomposé pour donner du nitrate de plomb. En réalité, le produit de la réaction est une matière blanche très homogène, constituée par un nitrate basique

$$3\,PbO, Pb(AzO^3)^2,$$

sans mélange de nitrite. Calciné au rouge, ce sel laisse un résidu de litharge pure.

Poids de litharge, pour 100	trouvé...	89,8
	calculé...	89,2

La réaction peut être représentée par la formule :

$$4\,PbO^2 + 3\,AzO = 3\,PbO, Pb(AzO^3)^2 + AzO^2.$$

Le tiers seulement de l'oxyde azotique est dégagé à l'état de peroxyde d'azote ; les deux tiers demeurent fixés.

L'*oxyde mercurique* HgO, chauffé progressivement dans l'oxyde azotique, demeure encore inaltéré à 300°. Les vapeurs nitreuses n'apparaissent que vers 400°; mais c'est

aussi vers 400° que l'oxyde mercurique commence à se dissocier en mercure et oxygène. On ne peut donc ici conclure à une action réductrice du gaz oxyde azotique.

Le *bioxyde de baryum* donne une réaction très nette d'un caractère tout différent. Si l'on chauffe peu à peu du bioxyde de baryum dans un courant d'oxyde azotique sec, on observe d'abord au-dessous de 200° un dégagement d'humidité coïncidant avec l'apparition d'une petite quantité de vapeurs rutilantes. Puis celles-ci disparaissent ainsi que la vapeur d'eau et ne reparaissent plus, même en élevant la température. Mais quand on a dépassé 320°, une incandescence se manifeste, l'oxyde azotique étant absorbé sans émission de vapeurs rouges, et il reste dans la nacelle une masse fondue très dure qui est de l'azotite de baryum. Cette formation, déjà signalée de même pour les peroxydes de sodium et de potassium, est une réaction d'addition

$$PbO^2 + 2\,AzO = Pb(AzO^2)^2.$$

La transformation est totale : il ne reste plus de bioxyde de baryum.

Quant aux phénomènes observés au début de la réaction, ils sont dus à la présence constante, dans le bioxyde de baryum, d'une certaine dose de son hydrate issu de l'humidité de l'air. La chaleur dissocie aisément ce composé en hydrate de baryte, eau et oxygène libre, qui fournit avec l'oxyde azotique les vapeurs rutilantes qu'on a signalées.

Autres cas de formation de nitrites. — Dans le cas qui précède, ainsi que dans les cas similaires des peroxydes alcalins, c'est la stabilité fort grande de l'azotite qui détermine sa formation exclusive.

Une formation analogue d'azotites avait été signalée par Schœnbein pour d'autres oxydes (*Jahresberichte* 1847-1848, 387) : en agitant avec de l'oxyde azotique de

l'eau tenant en suspension du bioxyde de plomb, du bioxyde de manganèse, ou de l'oxyde d'argent, il avait observé la production d'azotites. Mais, comme l'air dissous dans l'eau ou fixé par adhérence sur les oxydes pouvait être intervenu dans cette expérience, nous avons voulu la répéter dans des conditions inattaquables.

Dans une série de matras, parcourus par un courant d'hydrogène pur, on fait bouillir de l'eau tenant en suspension les oxydes à étudier. Quand toute trace d'air a été ainsi éliminée, on laisse refroidir dans l'hydrogène, puis on y dirige l'oxyde azotique, bien débarrassé de toute vapeur nitreuse par son passage au travers de plusieurs laveurs à potasse. Après quelque temps, on constate effectivement une certaine formation d'azotites.

La réaction est fort nette avec le *bioxyde de plomb*. Au bout d'une heure de passage du gaz, le liquide est déjà coloré en jaune, et cette coloration augmente peu à peu.

Au bout de trois heures, la liqueur contenait par litre environ 4^{gr} d'azotite de plomb $Pb(AzO^2)^2$.

30^{cc} de liqueur renfermaient :

	gr
Acide azoteux Az^2O^3.....	0,030
Oxyde de plomb PbO.....	0,090
Total.....	0,120

composition qui, rapportée à 100 de matière sèche, conduit à

		Calculé.
Az^2O^3.....	25,0	25,4
PbO.....	75,0	74,6

La liqueur jaune pâle, séparée rapidement par filtration, puis abandonnée à l'évaporation dans le vide sec, abandonne des cristaux jaunes lamelleux, qui paraissent dériver d'un prisme clinorhombique par développement

exagéré des faces g^1 (faces observées, p, g^1, h^1, a^1). L'angle $h^1 : p$ est voisin de 75°, 5. L'analyse conduit à les considérer comme de l'azotite neutre $Pb(AzO^2)^2, H^2O$.

	Trouvé.	Calculé.
Az^2O^3	23,5	24,0
PbO	71,3	70,4
H^2O par différence.	5,2	5,6
	100,0	100,0

Si le contact du bioxyde de plomb avec la solution d'azotite est un peu prolongé, même dans le courant de gaz oxyde azotique, il y a oxydation plus ou moins importante de l'azotite, qui se change en azotate. Le liquide jaune, maintenu longtemps au contact d'oxyde puce, se décolore entièrement et ne renferme plus que des nitrates.

Le *bioxyde de manganèse* anhydre ne réagit qu'avec une lenteur excessive ; hydraté, il fixe très lentement l'oxyde azotique : après trois heures, la liqueur ne contenait par litre que $0^{gr}, 12$ d'azotite manganeux ; il n'y avait pas d'azotate.

Quant à l'*oxyde d'argent*, il donne la réaction

$$Ag^2O + AzO = AgAzO^2 + Ag.$$

On constate, en effet, que, après quelque temps, un dépôt miroitant d'argent métallique se produit sur les parois du flacon. Toutefois, le phénomène est peu important : après trois heures de passage de l'oxyde azotique, le liquide renfermait par litre moins de $0^{gr}, 20$ d'azotite d'argent.

Cette formation de nitrites en présence de l'eau doit sans doute être rapportée à une action spécifique de la dissolution d'oxyde azotique. Il en est de même des actions qui vont être étudiées dans le paragraphe suivant.

§ III. — Oxydations réalisées par l'oxyde azotique en présence de l'eau.

Les oxydations, qui ont été étudiées dans le paragraphe I, et qui se rapportaient toutes à l'oxyde azotique sec, obéissent généralement à un mécanisme très simple, le gaz étant réduit rapidement et sans intermédiaire à l'état d'azote. Au contraire, en présence de l'eau, l'oxyde azotique exerce fréquemment des oxydations de caractère plus complexe, donnant lieu à la formation simultanée d'oxyde azoteux et d'ammoniaque.

La réduction de l'oxyde azotique à l'état d'oxyde azoteux a été indiquée dans bien des cas. D'après les recherches déjà citées de M. Berthelot, la décomposition pyrogénée de l'oxyde azotique donne toujours une certaine dose d'oxyde azoteux.

Priestley, Davy, Berthollet, Pelouze ont signalé, dans un assez grand nombre d'oxydations réalisées par l'oxyde azotique, cette formation d'oxyde azoteux parfois accompagné d'ammoniaque. Telles sont ses actions sur l'acide sulfureux aqueux, sur les sulfites alcalins, sur l'acide sulfhydrique ou sur les sulfures alcalins, sur le chlorure stanneux, sur le mélange de cuivre et d'ammoniaque, sur le fer ou le zinc humides, c'est-à-dire, une série de réactions où le gaz intervient surtout en présence de l'eau.

La dissolution de potasse (et aussi d'ammoniaque) agit d'une façon semblable, ainsi que l'a montré Gay-Lussac et que nous l'avons vérifié nous-mêmes.

176^{cc} d'oxyde azotique pur ont été enfermés dans une éprouvette sur la cuve à mercure avec une certaine quantité de lessive concentrée de potasse. Le volume diminue peu à peu : après 34 jours, la température moyenne ayant été voisine de 10°, il ne varie plus et se trouve réduit à 44^{cc},5. Le quart du volume primitif serait exactement 44^{cc}.

D'ailleurs, le gaz ne colore plus sensiblement le sulfate ferreux, et ne conserve qu'une odeur nitreuse à peine perceptible. C'est de l'oxyde azoteux, renfermant des traces d'oxyde azotique.

La liqueur contient de l'azotite de potassium formé selon la réaction

$$4AzO + KOH = 2AzO^2K + Az^2O + H^2O.$$

Ayant étudié plus haut l'action des métaux sur l'oxyde azotique sec, nous avons songé à examiner cette même action en présence de l'eau, une telle étude n'ayant jamais été reprise depuis les travaux très anciens de Priestley sur cette question.

Nous avons spécialement étudié l'action du zinc et celle du fer : ainsi qu'on le verra plus loin, ces métaux réduisent lentement l'oxyde azotique non seulement en oxyde azoteux, mais encore en azote, en même temps qu'apparaissent des doses plus ou moins importantes d'ammoniaque et d'hydrogène.

Nous avons eu, dans ce travail, à examiner des mélanges gazeux assez complexes, contenant à la fois les oxydes azoteux et azotique, de l'hydrogène et de l'azote. L'analyse de tels mélanges est assez délicate ; après de nombreux essais, nous nous sommes arrêtés à un mode analytique satisfaisant, qu'il convient de décrire.

Analyse des mélanges gazeux qui renferment de l'oxyde azoteux et de l'oxyde azotique.

En l'absence d'oxyde azoteux, le dosage de l'oxyde azotique peut se faire aisément en absorbant ce gaz par une solution concentrée de sulfate ferreux ; l'opération, qui se pratique commodément dans les pipettes à gaz à robinets et à boule mobile, exige toutefois quelques précautions. Si la dose d'oxyde azotique est un peu grande, le liquide

ferreux ne l'absorbe jamais en totalité, quel que soit son volume, parce que la solution noire obtenue a une tension propre d'oxyde azotique ; il est nécessaire de réitérer l'absorption avec une nouvelle quantité de solution ferreuse.

En l'absence d'oxyde azotique, le dosage de l'oxyde azoteux est assez facile.

1° S'il n'y a pas d'hydrogène dans le mélange, on peut fort bien, comme l'a montré Hempel (*Deutsche Chem. Gesell.*, XV, 903), déterminer la proportion d'oxyde azoteux, en faisant détoner le gaz dans l'eudiomètre avec un excès d'hydrogène, et avec le secours, si c'est nécessaire, d'un certain volume de gaz tonnant. La diminution du volume gazeux (non compris le gaz tonnant ajouté) représente assez exactement le volume d'oxyde azoteux : la dose de produits nitrés formés pendant l'explosion est généralement peu importante.

2° S'il y a de l'hydrogène, l'oxyde azoteux peut être dosé par absorption dans l'alcool absolu, qui dissout 3 à 4 fois son volume de gaz pris à la pression ordinaire. Mais ici encore, comme l'absorption est due à une simple dissolution physique et non à une formation chimique d'un composé fixe, il faut réitérer l'opération au moins une fois, puis il faut se débarrasser des vapeurs d'alcool dont le gaz est saturé, en agitant celui-ci dans la pipette à gaz avec un peu d'eau.

Le problème est bien plus complexe quand les deux gaz oxyde azoteux et oxyde azotique existent l'un et l'autre dans le mélange.

La méthode eudiométrique ne peut convenir : les mélanges d'oxyde azotique et d'hydrogène ne détonent pas par l'étincelle, même en présence d'une dose notable d'oxyde azoteux : celui-ci peut détoner pour son propre compte sans détruire totalement l'oxyde azotique mélangé.

La méthode des absorbants ne convient pas mieux. Si l'on commence par absorber l'oxyde azoteux, les traitements à l'alcool entraînent une dose importante d'oxyde azotique.

Si l'on commence par le sulfate ferreux, celui-ci absorbe, outre l'oxyde azotique, une forte proportion d'oxyde azoteux.

Ainsi, dans un gaz qui contenait pour 100 volumes :

	vol.
Oxyde azoteux	19,1
Oxyde azotique	68,0
Azote	12,9

On a obtenu :

	vol.
Après le premier traitement à l'alcool	84,8
Après le deuxième traitement à l'alcool	66,9
Après un traitement à l'eau	65,4
Après un premier traitement au sulfate ferreux	14,7
Après un deuxième traitement au sulfate ferreux.	12,5

On en déduirait à première vue :

	vol.
Oxyde azoteux	34,6
Oxyde azotique	52,9
Azote	12,5

Au contraire, en faisant varier l'ordre des traitements, on a obtenu :

	vol.
Après un premier traitement au sulfate ferreux	14,9
Après un deuxième traitement au sulfate ferreux.	12,5
Après le traitement à l'alcool	12,8
Après le traitement à l'eau	12,4

Faudrait-il conclure à l'absence d'oxyde azoteux? Ce résultat est encore plus faux que le premier.

Nous n'avons pu songer à absorber l'oxyde azotique par des absorbants chimiques agissant sous petit volume, tels que l'acide chromique ou le permanganate de potasse, qui

le transforment rapidement en acide azotique. Car ces réactifs attaquent le mercure avec une violence qui en proscrit l'usage.

La potasse concentrée donne une solution théorique du problème, puisqu'elle finit par transformer l'oxyde azotique en azotite alcalin et le quart de son volume d'oxyde azoteux. Mais comme on l'a vu plus haut, un mois ne suffit pas pour achever cette transformation et on ne paraît pas l'accélérer notablement par une agitation fréquente et énergique du gaz avec le liquide.

Nous avons été obligés de recourir au procédé analytique suivant, qui est pratiqué en deux phases :

1° Par deux traitements à l'alcool absolu, suivis de deux traitements au sulfate ferreux, on absorbe à la fois l'oxyde azoteux et l'oxyde azotique. Le résidu contient l'hydrogène et l'azote : on y ajoute un excès mesuré d'oxygène, puis, si c'est nécessaire, du gaz tonnant (1), et on fait détoner dans l'eudiomètre. La proportion d'hydrogène se déduit immédiatement de la diminution de volume. L'azote est calculé par différence.

2° Dans un volume connu du gaz, on introduit quelques gouttes (moins de $\frac{1}{2}$ centimètre cube) de potasse concentrée, puis un volume *quelconque* d'oxygène au moins égal aux trois quarts de celui du gaz (2). Des vapeurs nitreuses se produisent immédiatement et sont de suite absorbées par la potasse sous forme de nitrate et nitrite, en proportion variable, selon les formules :

$$2AzO + O + 2KOH = 2AzO^2K + H^2O$$
$$2AzO + 3O + 2KOH = 2AzO^3K + H^2O.$$

(1) Le gaz tonnant, préparé par le petit appareil de Bunsen, détone sans laisser aucun résidu appréciable, pourvu que le dégagement gazeux qui le fournit soit établi depuis plus d'une heure.

(2) Cette réaction s'effectue très commodément dans la boule des pipettes à gaz sur la cuve profonde de Doyère

Le gaz restant ne contient plus d'oxyde azotique, mais renferme tout l'oxyde azoteux. Après avoir exactement mesuré son volume, on le soumet à deux traitements à l'alcool, puis au traitement par l'eau : la diminution de volume donne la dose d'oxyde azoteux. On déduira immédiatement celle de l'oxyde azotique.

Donnons comme exemple l'analyse du mélange artificiel déjà considéré plus haut, d'oxydé azotique, d'oxyde azoteux et d'azote.

Les nombres cités antérieurement conduisent à admettre, pour 100 volumes, $12^{vol}, 5$ d'azote, soit :

$$87,5,$$

pour la somme des oxydes azoteux et azotique.

100 volumes du gaz sont introduits dans la boule de la pipette avec $0^{cc}, 3$ de potasse concentrée; puis on fait arriver environ 90^{vol} d'oxygène. La réaction est immédiate et laisse un résidu gazeux de $78^{cc}, 3$ qui contient tout l'oxyde azoteux, l'azote, et un excès inconnu d'oxygène. Ce volume est ramené

Par un premier traitement à l'alcool..	à $66,2$
Par un deuxième traitement à l'alcool.	à $61,3$
Par un traitement à l'eau.....	à $59,0$

La diminution, due à l'oxyde azoteux, est de $19^{vol}, 3$, valeur très exacte.

Comme vérification, le résidu est traité par la potasse et le pyrogallol, et se réduit à $12^{vol}, 3$ d'azote. Les résultats sont donc aussi satisfaisants que possible.

Oxyde azotique sur l'eau en présence de tournure de zinc.

Dans un grand flacon bourré de tournure de zinc, rempli d'eau distillée et retourné sur l'eau, on introduit

de l'oxyde azotique pur, préparé par l'action des sels ferreux sur l'acide azotique. Au bout de quelque temps, on constate que l'eau s'élève dans le flacon, indiquant une variation de volume dont la vitesse est d'ailleurs variable selon les expériences.

Nous citerons trois observations distinctes, se rapportant l'une et l'autre à une température moyenne inférieure à 10°.

Première observation.—Le volume a diminué constamment jusqu'au onzième jour où il n'était plus que 38 pour 100 du volume primitif; puis il a augmenté par suite d'un dégagement d'hydrogène.

D'après une analyse effectuée au voisinage du minimum, le gaz contenait alors trois dixièmes d'oxyde azotique non transformé. Le reste renfermait pour 100 :

	vol
Oxyde azoteux	28
Azote	70
Hydrogène	2

Le gaz augmentait l'éclat d'une allumette enflammée.

Le quatorzième jour, il ne restait plus que 15 centièmes d'oxyde azotique. Le reste était pour 100 :

	vol
Oxyde azoteux	4
Azote	91,5
Hydrogène	4,5

Le gaz éteignait une allumette.

Le dix-neuxième jour, il ne reste plus d'oxyde azotique ni d'oxyde azoteux. Le gaz, qui est combustible, renferme pour 100 :

Azote	62 vol
Hydrogène	38 vol

L'eau du flacon, examinée au réactif de Nessler, indique une réaction ammoniacale très nette.

Deuxième observation. — Après huit jours de contact, le gaz contient encore environ 20 pour 100 d'oxyde azotique non transformé. Le reste renferme pour 100 :

	vol
Oxyde azoteux	50,5
Azote	41,0
Hydrogène	8,5

Troisième observation. — Le volume ne diminue que pendant sept jours; à partir du septième jour, la formation d'hydrogène domine la diminution due à la réduction de l'oxyde azotique. Le gaz, examiné seulement le quatorzième jour, ne contient plus ni oxyde azotique, ni oxyde azoteux. Sa composition est pour 100 volumes :

	vol
Azote	62,5
Hydrogène	37,5

Elle est sensiblement la même que celle du gaz examiné le dix-neuvième jour dans le premier cas.

Ces résultats sont assez peu concordants, mais toutefois indiquent clairement que la proportion d'oxyde azoteux, d'abord assez importante, diminue promptement, et finit par devenir nulle. L'une des causes de cette diminution paraît être la dissolution plus ou moins rapide de l'oxyde azoteux dans l'eau, d'où il s'échappe peu à peu dans l'atmosphère. On conçoit que les dimensions du flacon et la disposition du zinc à l'intérieur fassent beaucoup varier la rapidité de ce phénomène.

On remarquera aussi l'importance du dégagement d'hydrogène dû à l'action du zinc sur l'eau : il est peu important au début dans l'eau pure, il est de plus en plus rapide au fur et à mesure que la teneur ammoniacale de l'eau s'accroît.

Malgré ces perturbations inséparables de ce mode opératoire, il ressort nettement de ces premières expériences que la réduction de l'oxyde azotique par le zinc donne

non seulement de l'oxyde azoteux, mais encore une proportion importante d'azote.

Oxyde azotique sur le mercure en présence de fer humide.

Dans un flacon bourré de tournure de fer bien brillante et préalablement rempli d'eau distillée et bouillie, on fait arriver l'oxyde azotique pur, puis le flacon ainsi disposé est maintenu sur la cuve à mercure, à une température moyenne voisine de 10°. La réduction du gaz se poursuit lentement et on voit le mercure s'élever peu à peu dans le flacon.

Après trente-trois jours, le gaz contient pour 100 vol. :

	vol
Oxyde azotique	23,3
Oxyde azoteux	54,2
Azote	20,8
Hydrogène	2,5

Après quarante-huit jours, la composition est :

	vol
Oxyde azotique	5,7
Oxyde azoteux	64,0
Azote	27,4
Hydrogène	2,9

Au bout de soixante-quatorze jours, il ne reste plus de traces appréciables d'oxyde azotique; le gaz renferme :

	vol
Oxyde azotique	0,0
Oxyde azoteux	61,0
Azote	36,0
Hydrogène	3,0

La réduction de l'oxyde azotique s'est poursuivie régulièrement en donnant non seulement de l'oxyde azoteux mais aussi de l'azote. On voit en outre que la proportion

du volume de l'azote au volume d'oxyde azoteux augmente avec le temps; elle est :

Au trente-troisième jour.....	0,38
Au quarante-huitième jour	0,42
Au soixante-quatorzième jour.....	0,59

On doit en conclure que l'oxyde azoteux est lui-même réduit lentement par le fer humide, conclusion qui sera établie dans le Chapitre suivant par des expériences directes.

La petite quantité d'hydrogène, qui s'accroît très lentement avec le temps, doit être attribuée à une action propre du fer sur l'eau au contact du mercure, conformément aux observations de Lavoisier, puis de Guibourt (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VI, p. 43).

Réduction de l'oxyde azotique dissous dans le sulfate ferreux.

La lenteur de la réduction de l'oxyde azotique par les métaux humides paraît provenir en partie de la faible solubilité de ce gaz dans l'eau, l'action du métal ayant lieu exclusivement sur la dissolution ou sans doute sur des hydrates de formule $Az^2(OH)^4$ ou $Az^2O(OH)^2$ qui s'y trouveraient contenus en proportion minime.

Nous avons pensé que la réduction serait plus rapide, si on faisait agir les métaux sur une solution concentrée d'oxyde azotique dans le sulfate ferreux.

L'expérience a été instituée selon deux modes distincts.

1° On se sert d'un flacon bouché du métal [tournure de fer ou grenaille de zinc (1)]; le bouchon laisse passer un tube à entonnoir et à robinet, ainsi qu'un tube abducteur qui se rend sous le mercure. Tout d'abord, on chasse

(1) La tournure de zinc donnerait une réaction trop violente.

l'air du flacon et du tube abducteur par un courant prolongé de gaz acide carbonique; puis une solution d'oxyde azotique dans le sulfate ferreux est, aussitôt après sa préparation, introduite dans le flacon de manière à le remplir à peu près complètement. La réaction sur le métal commence de suite et détermine dans toute la masse une vive effervescence, difficile à modérer par l'agitation du vase; aussi une certaine quantité de liquide est toujours entraînée par les premières portions du gaz qu'on recueille sur le mercure. Le dégagement continue régulièrement en se ralentissant de plus en plus. Les premières éprouvettes recueillies contiennent, outre un peu d'oxyde azotique dégagé, une certaine proportion d'acide carbonique qui provient de l'atmosphère initiale du flacon, et dont il est aisé de se débarrasser en ajoutant quelques gouttes d'une solution concentrée de potasse.

2° On peut craindre, dans le mode opératoire qui précède, une certaine intervention de l'air pendant le transport de la solution ferreuse d'oxyde azotique. Pour l'éviter et supprimer en même temps la nécessité d'une atmosphère initiale d'acide carbonique, nous avons opéré comme il suit :

Dans un flacon contenant le métal et rempli d'une solution concentrée de sulfate ferreux, on dirige un courant d'oxyde azotique, qui se dissout en donnant la liqueur noire bien connue. Au bout de quelque temps, on voit la réaction commencer dans la masse; à ce moment, on cesse l'arrivée du gaz, on adapte aussitôt un bouchon muni d'un tube abducteur préalablement rempli d'eau, et on recueille sur le mercure les gaz provenant de la réduction de l'oxyde azotique, qui se dégagent rapidement parce qu'ils sont très peu solubles dans le liquide.

Action du fer. — Nous citerons plusieurs expériences.

I (Expérience faite par le premier mode). — Seules les premières portions entraînent de l'oxyde azotique.

L'analyse des gaz a fourni pour 100 volumes :

	Oxyde azoteux.	Azote.	Hydrogène.
Gaz recueilli le 1er jour (1)..	60,0	40,0	0,0
Gaz recueilli le 2e jour.....	42,0	58,0	0,0
Gaz recueilli après 1 mois...	0,0	63,1	36,9

Le gaz obtenu tout d'abord augmentait beaucoup l'éclat d'une allumette, mais sans la rallumer quand elle ne présentait plus que quelques points incandescents.

Le dernier échantillon était inflammable.

II (Deuxième mode). —Le dégagement, rapide pendant les deux premières heures, se ralentit ensuite beaucoup.

L'analyse a donné :

	Volume dégagé.	Oxyde azoteux.	Azote.	Hydrogène.
Première heure.....	environ 500 cc	68,0	32,0	0
Deuxième heure.....	» 250	64,4	35,6	0
De la 2e à la 17e heure.	» 120	50,8	48,5	1,7

III (Deuxième mode). — On a obtenu :

	Volume dégagé.	Oxyde azoteux.	Azote.	Hydrogène.
De la 1re à la 17e heure.	environ 720 cc	60,6	37,2	2,2
De la 17e à la 41e heure.	» 40	26,9	69,3	3,8
Du 2e jour au 4e jour..	» 45	12,1	74,6	13,3
Du 4e jour au 5e jour..	» 18	3,8	75,3	21,9
Du 5e jour au 8e jour..	» 40	1,7	73,5	24,8

Au début, la composition des gaz est semblable à celle observée avec l'oxyde azotique gazeux. Mais le rapport de l'azote à l'oxyde azoteux, tout d'abord égal à $\frac{1}{2}$, croît rapidement, et ce dernier finit par disparaître à peu près

(1) En négligeant les premières éprouvettes souillées d'oxyde azotique.

complètement. Au contraire, la dose d'hydrogène, nulle au point de départ, augmente constamment et, après un temps suffisant, on n'aurait plus qu'un dégagement très lent d'hydrogène pur (1).

Il y a une faible proportion de sels ammoniacaux ; la quantité d'ammoniaque, dosée directement en traitant la liqueur par un excès de soude caustique à l'ébullition et recueillant les vapeurs dans de l'acide sulfurique titré, ne dépassait pas $0^{gr},25$ par litre.

Les copeaux de fer sont recouverts d'un abondant dépôt vert foncé très oxydable, constitué par du ferrite ferreux hydraté $Fe^3O^4 + Aq$. La réaction du fer sur l'oxyde azotique peut donc être, au moins au début, représentée par la formule :

$$6\,AzO + 3\,Fe = Az^2 + 2\,Az^2O + Fe^3O^4.$$

Le tiers de l'oxyde azotique est réduit à l'état d'azote.

Action du zinc. — L'action du zinc est bien plus vive que celle du fer ; car à la réduction de l'oxyde azotique par le métal s'ajoute la réaction propre du zinc sur le sulfate ferreux, réaction assez énergique qui donne lieu à un dégagement important d'hydrogène apparaissant dès le début (2). Aussi nous n'avons fait d'observations précises que selon le deuxième mode, où la réaction peut être plus aisément conduite.

Voici les résultats obtenus pendant les deux premières heures :

(1) Le fer, dans une dissolution de sulfate ferreux, donne un dégagement lent d'hydrogène.

(2) Le zinc réagit de suite sur le sulfate ferreux en précipitant une certaine quantité de fer métallique plus ou moins oxydé et dégageant de l'hydrogène.

	Volume dégagé.	Oxyde azoteux.	Azote.	Hydrogène.	Observations.
	cc				
1re éprouv.	211	43,5	49,9	6,6	Augmente l'éclat de la flamme.
2e éprouv.	128	38,0	48,0	14,0	Limite de l'inflammabilité.
3e éprouv.	122	29,0	56,0	15,0	Détone.
4e éprouv.	167	20,0	46,0	34,0	Détone faiblement.

Le gaz de la deuxième éprouvette augmentait l'éclat de la flamme d'une allumette, mais en même temps on pouvait apercevoir une sorte d'inflammation continuant cette flamme et s'étendant à toute la masse. Ce phénomène spécial, qui avait été rencontré par Priestley dans ses expériences sur le fer humide, correspond évidemment à la limite entre l'aptitude comburante et l'explosibilité du gaz.

Ici, la proportion de l'oxyde azoteux à l'azote va en diminuant encore plus vite que dans les cas étudiés plus haut. C'est la conséquence d'une action directe des métaux sur l'oxyde azoteux, action que nous avons pu établir dans la deuxième partie de ce travail.

On doit conclure de ce qui précède que le fer et le zinc réduisent les dissolutions aqueuses d'oxyde azotique selon un mécanisme assez complexe, le produit principal de la réaction étant de l'oxyde azoteux, toujours accompagné d'azote et d'un peu d'ammoniaque. Dans aucun cas nous n'avons observé la formation d'hypoazotites, non plus qu'une production caractérisée d'hydroxylamine.

L'oxyde azoteux qui se forme, se dégage donc des dissolutions sous forme d'anhydride $\begin{matrix}Az\\ \|\\ Az\end{matrix}\!\!>\!O$, et les solutions d'oxyde azotique qui le fournissent, renferment sans doute une très petite dose du corps $Az^2O(OH)^2$, immédiatement réductible à l'état d'oxyde azoteux, anhydride stable.

CHAPITRE II.

OXYDE AZOTEUX.

L'oxyde azoteux Az^2O est, comme l'oxyde azotique, formé avec absorption de chaleur à partir des éléments. D'après les mesures de M. Berthelot,

$$Az^2 + O = Az^2O$$

absorbe par molécule $20^{Cal},6$. Cette constitution endothermique se concilie néanmoins avec une assez grande stabilité. La destruction par la chaleur, totale toutes les fois qu'elle a lieu, est insensible au-dessous de 500° et, même au-dessus de cette température, elle n'a lieu qu'avec lenteur et ne devient rapide qu'aux températures très hautes.

Nous avons constaté que lorsqu'on fait détoner dans l'eudiomètre un mélange d'oxyde azoteux et de gaz tonnant (fourni par l'électrolyse de l'eau), la haute température que développe la formation de l'eau suffit pour décomposer en ses éléments une portion notable de l'oxyde azoteux; la dose détruite dépend de la quantité de gaz tonnant qui lui est mêlé. Nous donnons les résultats de deux observations :

I. 100^{cc} de gaz contenant, d'après l'analyse directe par l'alcool absolu (*voir* 368p.), 94^{cc} d'oxyde azoteux et 6^{cc} d'azote et oxygène, sont additionnés dans l'eudiomètre de 44^{cc} de gaz tonnant pur (*voir* la Note de la p. 370). La détonation déterminée par l'étincelle donne lieu à un peu de vapeurs rouges de peroxyde d'azote et de fumées blanches d'azotite d'ammoniaque; néanmoins, on obtient un volume gazeux de 131^{cc}. Il y a eu accroissement de 31^{cc} provenant de la destruction, en ses éléments, de 62^{cc} d'oxyde azoteux. 66 pour 100 de l'oxyde azoteux primitif sont décomposés par l'explosion.

II. 100^{cc} d'acide azoteux contenant 8^{cc} d'air sont mélangés à 94^{cc} de gaz tonnant : la détonation ne donne pas de vapeurs nitreuses et conduit à un volume de 141^{cc}. Il y a eu 82^{cc} d'oxyde azoteux détruits, soit une proportion de 89 pour 100.

L'action oxydante de l'oxyde azoteux a été peu étudiée. Les expériences de cours semblent y démontrer une activité comburante notablement supérieure à celle de l'air. Une allumette ne présentant plus que quelques points en ignition s'y rallume comme dans l'oxygène. Mais le phosphore s'y enflamme plus difficilement que dans l'air, bien que sa combustion, une fois établie, y soit très vive. Le soufre, faiblement enflammé à l'air, s'y éteint.

Quant à son action sur les métaux et les oxydes inférieurs, elle est mal connue. Nous savons que le potassium et le sodium, légèrement chauffés dans ce gaz, y brûlent avec éclat en donnant du peroxyde alcalin, puis de l'azotite, tandis qu'il se dégage de l'azote et même de l'oxygène libre (Gay-Lussac et Thenard). On sait aussi que le fer, le manganèse, le zinc, l'étain, chauffés au rouge, s'y oxydent plus ou moins vite (Davy). Nous avons voulu compléter ces renseignements très incomplets en faisant du pouvoir oxydant de l'oxyde azoteux une étude analogue à celle que nous avons faite plus haut pour l'oxyde azotique. Nous exposerons successivement les résultats relatifs à l'action du gaz sec sur les métaux et les oxydes inférieurs, puis sur certains peroxydes, ensuite celle du gaz sur quelques métaux en présence de l'eau.

§ I. — Action de l'oxyde azoteux sec sur les métaux et sur les oxydes inférieurs.

L'appareil employé pour cette étude est analogue à celui qui a servi pour l'oxyde azotique (p. 352).

L'oxyde azoteux, préparé par la décomposition ménagée

du nitrate d'ammoniaque vers 200°, est débarrassé des vapeurs nitreuses et de l'oxyde azotique qu'il pourrait contenir, par un laveur à eau, suivi d'un laveur à potasse et d'une longue colonne à ponce imbibée de sulfate ferreux ; puis, il est desséché par un flacon à acide sulfurique et par une colonne à anhydride phosphorique.

Après plus d'une heure de dégagement régulier, le gaz est, grâce à un jeu de robinets à trois voies, dirigé sans accès possible de l'air, dans le tube laboratoire où se trouvent disposés dans des nacelles les oxydes ou les métaux, préparés à l'avance ou bien réduits par l'hydrogène dans le tube même et refroidis dans ce gaz.

Aucun phénomène d'incandescence n'a été observé à froid, même pour les métaux pyrophoriques à l'air, tels que le cobalt ou le fer.

Le corps étudié est chauffé peu à peu dans le courant d'oxyde azoteux à une température connue toujours inférieure à 500°, limite au-dessus de laquelle l'oxydation pourrait provenir de l'oxygène issu de la destruction plus ou moins lente du gaz.

Dans aucun cas, on n'a observé de vapeurs nitreuses ni d'oxyde azotique parmi les produits gazeux de la réaction, même quand celle-ci avait déterminé l'incandescence de la matière ; les gaz dégagés ne brunissaient pas la solution de sulfate ferreux et ne donnaient pas de fumées blanches au contact des vapeurs ammoniacales. La réduction de l'oxyde azoteux ne fournit donc que de l'azote.

Métaux. — Le *cadmium* en tournure fine, chauffé au voisinage de son point de fusion vers 320°, s'oxyde peu à peu, en même temps qu'il se volatilise ; par suite, un anneau brun d'oxyde se forme sur les parois du tube.

Le *plomb*, obtenu à l'état très divisé en réduisant avec précaution la litharge par l'hydrogène, s'oxyde lentement vers 300° en régénérant la litharge jaunâtre.

Le *fer*, réduit du peroxyde par un courant prolongé

d'hydrogène au rouge, brûle au-dessous de 170° et fournit de l'oxyde ferrique rouge Fe^2O^3.

Le *cobalt* réduit brûle incomplètement vers 230° en se transformant en protoxyde brun CoO mêlé avec un peu de cobalt non oxydé (Cobalt trouvé pour 100 : 82,1; calculé : 78,7).

Le *nickel* réduit s'oxyde avec incandescence à 300° en donnant du protoxyde verdâtre.

Le *cuivre* réduit demeure encore inaltéré à 200°, mais, au-dessus de 250°, il se transforme lentement en oxyde cuivreux rouge Cu^2O. En opérant au voisinage du rouge sombre dans un courant rapide de gaz, on peut obtenir une faible incandescence, le produit d'oxydation étant d'ailleurs identique.

L'*hydrure de palladium*, obtenu en chauffant dans l'hydrogène la mousse de palladium, puis la laissant refroidir dans ce gaz, ne réagit pas sur l'oxyde azoteux au-dessous de 200°. Mais porté rapidement vers 250°, il agit un peu en se détruisant et fournit de petites quantités d'eau et d'ammoniaque, facile à manifester par sa réaction sur le papier de tournesol et par les fumées blanches qu'elle donne avec les vapeurs d'acide chlorhydrique. La production d'ammoniaque est néanmoins bien moins importante qu'avec l'oxyde azotique (p. 357). Quant au palladium, il demeure brillant et inaltéré, même à 400°.

Oxydes inférieurs. — L'*oxyde manganeux* MnO, jaune verdâtre, préparé en réduisant le sesquioxyde par l'hydrogène, s'oxyde avec incandescence vers 350° et fournit de l'oxyde brun clair Mn^3O^4, qui calciné à l'air brunit un peu sans changer de poids.

Le *bioxyde de tungstène* TuO^2, brun noir, se transforme sans incandescence vers 450° en oxyde bleu Tu^2O^5, bien homogène, non mélangé d'anhydride tungstique.

Le *sesquioxyde de molybdène* Mo^2O^3, noir, se change lentement, au-dessous de 500°, en oxyde violet MoO^2.

L'*oxyde stanneux* SnO, brun, brûle vers 400° en donnant de l'anhydride stannique blanc SnO^2.

L'*oxyde cuivreux* Cu^2O, pourpre, préparé à l'avance, n'est pas altéré à 350° dans l'oxyde azoteux : son poids ne varie pas.

Le *sesquioxyde de vanadium* Va^2O^3, noir, préparé en réduisant par l'hydrogène l'anhydride vanadique, n'est pas modifié au-dessous de 500° et conserve ses propriétés caractéristiques (voir page 357).

L'oxyde uranique jaune UO^3, réduit au rouge vif par l'hydrogène, fournit l'*oxyde uraneux* UO^2, brun marron, qui n'est pas altéré par l'oxyde azoteux à 450°. Mais si la réduction a eu lieu à une température plus basse, l'oxyde uraneux est noir et brûle doucement vers 400° dans l'oxyde azoteux en donnant l'oxyde noir U^2O^5.

Si on compare ces réactions à celles qui ont été décrites plus haut pour l'oxyde azotique, on trouve une analogie très étroite. Sauf pour le fer et pour l'oxyde uraneux marron, les produits d'oxydation sont identiques. Toutefois dans la plupart des cas où l'incandescence a été observée, elle a eu lieu pour l'oxyde azoteux à des températures plus hautes, et elle est toujours moins brillante et moins rapide, même pour le fer, qui pourtant s'y enflamme plus tôt que dans l'oxyde azotique et y donne de suite un produit plus oxydé.

Ici encore les oxydations ne peuvent être attribuées à une décomposition préliminaire du gaz azoté : car si cette décomposition était appréciable, si faible qu'elle fût, l'oxyde cuivreux rouge, stable à 400° aussi bien dans l'oxyde azoteux que dans l'oxyde azotique, serait suroxydé par les petites doses d'oxygène libre. Ces réactions sont donc le résultat d'une action spécifique du gaz azoté, et sauf le cas du fer, elles indiquent pour l'oxyde azotique une activité oxydante un peu supérieure à celle de l'oxyde azoteux, contrairement à l'opinion habituelle.

§ II. — Action de l'oxyde azoteux sec sur certains peroxydes.

On a vu, dans la première partie de ce Mémoire, que l'oxyde azotique peut réagir sur divers oxydes aisément réductibles, tels que l'oxyde d'argent ou certains peroxydes. Cette action est déterminée soit par la formation d'azotites, soit par la production de peroxyde d'azote.

Il ne saurait être question de cette dernière tendance dans le cas de l'oxyde azoteux, qui n'a aucune aptitude à se suroxyder; mais la synthèse d'azotites pourra sans doute avoir lieu dans une certaine mesure à partir de l'oxyde azoteux, comme avec l'oxyde azotique. On sait qu'elle réussit pour ce dernier avec le bioxyde de sodium Na^2O^2 ou le bioxyde de baryum, qui chauffés modérément fixent le gaz par addition en donnant des azotites.

Vernon Harcourt (*Chem. Soc. Quart. J.*, XV, 276) a trouvé en effet que si on fait arriver l'oxyde azoteux sur du *bioxyde de sodium* fondu, il se dégage de l'azote, et on obtient du nitrite de sodium :

$$Na^2O^2 + 2\,Az^2O = Az^2 + 2\,NaAzO^2.$$

Nous avons vérifié cette réaction qui se produit facilement vers 300° : le dégagement d'azote est très net, et on prépare une assez grande quantité de nitrite.

Toutefois cette réaction paraissait isolée : d'après Vernon Harcourt, elle échoue avec le peroxyde de potassium.

Nous avons pu réaliser une action semblable avec le *bioxyde de baryum*.

$$BaO^2 + 2\,Az^2O = Az^2 + Ba(AzO^2)^2.$$

Le bioxyde, qui demeure inaltéré au-dessous de 500°, réagit au contraire entre 500° et 600°; il fond partiellement et jaunit en dégageant de l'azote : le gaz qui, à ce

moment, sort du tube laboratoire, ne peut plus rallumer une allumette présentant un point incandescent.

Après refroidissement, on trouve une masse blanche très dure, qui contient un mélange de bioxyde non transformé et d'azotite de baryum, et qui cède à l'eau une certaine dose de ce sel. Traitée par l'acide sulfurique au contact de cuivre métallique, elle dégage beaucoup de vapeurs rutilantes.

Au contraire, le *bioxyde de plomb,* chauffé progressivement dans l'oxyde azoteux, se détruit en litharge et oxygène, sans donner lieu à aucune formation d'azotite.

§ III. — Réduction de l'oxyde azoteux par certains métaux en présence de l'eau.

On a vu précédemment que l'oxyde azotique, maintenu au contact du fer ou du zinc humides, est réduit lentement et transformé non seulement en oxyde azoteux, mais aussi en azote. La proportion du volume d'azote ainsi formé au volume d'oxyde azoteux va en augmentant avec le temps, ce qui indique que l'oxyde azoteux subit lui-même une réduction propre.

Cette dernière réaction n'ayant jamais été signalée, nous avons cherché à la vérifier par des expériences directes.

Nous avons opéré, soit avec l'oxyde azoteux gazeux, maintenu sur le mercure en présence de fer humide, soit avec sa dissolution aqueuse mise au contact de divers métaux oxydables, magnésium, zinc, fer, cadmium.

I. — *Oxyde azoteux gazeux en présence de fer humide.*

Le gaz est préparé par la décomposition ménagée du nitrate d'ammoniaque pur, soigneusement purifié par une succession de flacons laveurs à eau, à potasse et à eau, qui arrêtent les vapeurs nitreuses et les petites quantités de

sels ammoniacaux que peut entraîner le gaz ; ensuite il est introduit dans un flacon préalablement bourré de copeaux de fer et rempli d'eau distillée, puis ainsi abandonné sur la cuve à mercure. La température moyenne demeurant voisine de 12°, il ne se produit aucune variation notable du volume gazeux, mais le fer noircit beaucoup.

L'analyse du gaz, pratiquée à divers intervalles, a donné pour 100 volumes :

	Oxyde azoteux.	Azote.	Hydrogène.
Gaz primitif(1).....	95,0	4,0	0,0
Le 25e jour.....	12,1	83,4	4,5
Le 40e jour.....	2,8	88,2	9,0
Le 66e jour.....	0,0	83,0	17,0

Dès le 25e jour, le gaz éteignait une allumette enflammée.

Ces résultats établissent nettement la réduction de l'oxyde azoteux, accompagnée par un certain dégagement d'hydrogène, dû à l'action propre de l'eau sur le fer au contact du mercure (voir page 375).

Dans une autre expérience, nous avons introduit sur le mercure, dans un flacon rempli d'oxyde azoteux, de la limaille de fer humide, dépouillée le plus possible de l'air adhérent. On a ainsi obtenu les résultats qui suivent, rapportés à 100 volumes de gaz :

	Oxyde azoteux.	Azote.	Oxygène.	Hydrogène.
Gaz initial.....	91,2	7,0	1,8	0,0
Après 31 heures	90,6	9,4	traces	0,0
Le 8e jour.....	84,4	15,6	0,0	traces
Le 34e jour.....	80,0	20,0	0,0	traces
Le 44e jour.....	70,5	29,5	0,0	1,0
Le 56e jour.....	66,9	30,9	0,0	2,7

La réduction intervient d'une manière analogue, mais

(1) Il y avait environ 1 centième d'oxygène.

beaucoup plus lente, la surface d'action du métal étant bien plus restreinte.

II. — *Action des métaux sur la dissolution aqueuse d'oxyde azoteux.*

Sous la pression ordinaire, vers 15°, un litre d'eau dissout environ 750^{cc} d'oxyde azoteux. Une telle dissolution, préparée avec du gaz pur, était aussitôt introduite dans les flacons contenant le métal réducteur, puis ce flacon ayant été entièrement rempli, on le fermait avec un bouchon muni d'un tube abducteur rempli d'eau qui se rendait sur le mercure.

La réduction du gaz commençait aussitôt avec une vitesse plus ou moins grande, et comme l'azote qui prend naissance est beaucoup moins soluble que l'oxyde azoteux, il en résulte un dégagement permanent de gaz, contenant nécessairement une certaine dose d'oxyde azoteux émis par la dissolution dans l'atmosphère surnageante ; il est clair que ce dégagement va en se ralentissant de plus en plus.

1° *Magnésium en poudre.* — Au contact de la poudre de magnésium, le dégagement gazeux est instantané et violent à cause de l'action propre de l'eau sur le métal, qui fournit un dégagement important d'hydrogène. Les éprouvettes recueillies successivement en moins d'une heure contenaient pour 100 volumes :

	Oxyde azoteux.	Azote.	Hydrogène.
2e éprouvette	21,6	23,3	55,1
3e éprouvette	17,6	21,6	61,3
4e éprouvette	8,7	20,6	70,7

Malgré la grandeur du dégagement d'hydrogène qui favorise l'émission d'oxyde azoteux, la réduction de ce gaz en azote est très manifeste et se produit rapidement.

2° *Zinc en tournure.* — Le dégagement continu de gaz, rapide pendant les premières heures, devient extrêmement lent après deux ou trois jours. Voici les résultats analytiques observés pour 100 volumes :

	Oxyde azoteux.	Azote.	Hydrogène.
Première heure	68	32	traces
De la 1re à la 5e heure	38	62	traces
De la 5e à la 24e heure....	15	83	2
Du 1er au 4e jour	traces	96	4
Du 4e au 5e jour.....	0	83	17
Du 5e au 6e jour.....	0	74	26
Du 10e au 13e jour.....	0	58	42

La liqueur retirée le 13e jour contient une faible dose d'ammoniaque libre, indiquée par le réactif de Nessler et par une coloration rose de la phtaléine.

Ces résultats établissent bien la réduction de l'oxyde azoteux en azote, avec une légère production d'ammoniaque, dont la présence favorise beaucoup le dégagement d'hydrogène peu appréciable au début de l'action.

3° *Cadmium en lames.* — Le cadmium pur du commerce (contenant de petites quantités de zinc) était employé en lames très minces, préalablement bien décapées, La réduction de l'oxyde azoteux est excessivement lente, mais se produit néanmoins en donnant sur le métal un léger dépôt jaunâtre, et fournissant un dégagement continu de gaz qui se poursuit très longtemps. Les échantillons recueillis successivement contenaient pour 100, en laissant de côté de faibles quantités d'oxygène :

	Oxyde azoteux.	Azote.
Du 1er au 8e jour.....	49,4	50,6
Du 8e au 25e jour.....	29,6	70,4
Du 25e au 39e jour.....	10,0	90,0

On n'a pas constaté la présence d'hydrogène.

Le sens du phénomène est identique. Ici encore la liqueur contient une faible dose d'ammoniaque libre.

4° *Fer en limaille.* — La limaille de fer, bien brillante, détermine dans la solution d'oxyde azoteux un dégagement lent et très prolongé de bulles gazeuses : il se produit en même temps une matière noire très ténue, qui flotte dans le liquide quand on l'agite, et qui paraît constituée par un oxyde magnétique hydraté, identique à celui qu'on obtient en traitant par un excès de fer l'acide azotique très dilué (1).

Les gaz dégagés contenaient pour 100 volumes :

	Oxyde azoteux.	Azote.
Le 1er jour.....	58,0	42,0
Du 1er au 8e jour.....	51,4	48,6
Du 8e au 28e jour.....	22,6	77,4
Du 28e au 42e jour.....	9,0	81,0
Du 42e au 55e jour.....	traces	100,0

Seul le gaz, recueilli après le 42e jour, paraissait contenir de faibles traces d'hydrogène.

La liqueur est ammoniacale, comme dans les cas précédents.

---

(1) Nous avons incidemment étudié cette action de l'acide azotique étendu sur le fer. Dans un flacon muni d'un tube abducteur, on avait enfermé des clous brillants, avec de l'acide dilué contenant par litre 100cc d'acide pur du commerce. Le dégagement gazeux, constitué par de l'azote mêlé à un peu d'oxyde azotique et d'oxyde azoteux, est très peu important et s'arrête bientôt. Finalement, il reste une liqueur incolore à réaction très ammoniacale, contenant une faible dose de fer les clous sont recouverts d'une assez grande quantité d'un oxyde noir qui, séché à l'air, ne se peroxyde pas, est très attirable à l'aimant, et dont la composition est représentée par la formule

$$Fe^3O^4, \tfrac{1}{2}H^2O.$$

L'analyse a donné :

Fer pour 100	Calculé.....	69,6
	Trouvé.....	69,6

Il conserve la même quantité d'eau à 80°.

Ces divers résultats, très concordants entre eux, démontrent que l'oxyde azoteux dissous est réduit à l'état d'azote par le zinc, le fer, et aussi le cadmium; il y a formation simultanée d'un peu d'ammoniaque.

L'oxyde azoteux, mis à l'état gazeux au contact des mêmes métaux humectés d'eau, se dissout peu à peu dans cette eau et finit par être réduit d'une manière identique. Il est assez vraisemblable d'admettre que le phénomène est dû à une très légère formation de l'hydrate $Az^2(OH)^2$, immédiatement réductible par les métaux faciles à oxyder.

CHAPITRE III.

PEROXYDE D'AZOTE, MÉTAUX NITRÉS.

Dans les deux Chapitres qui précèdent, nous avons étudié le pouvoir oxydant de l'oxyde azotique et de l'oxyde azoteux vis-à-vis de divers métaux et oxydes métalliques : on a vu que les oxydes résultant de l'action de ces gaz sont fréquemment moins oxygénés que ceux obtenus par l'oxygène libre.

Les propriétés oxydantes du peroxyde d'azote (acide hypoazotique) sont généralement regardées comme plus actives que celles de l'oxyde azotique.

On savait déjà, et nous avons eu l'occasion de le vérifier, que le charbon incandescent brûle dans le peroxyde d'azote, avec un éclat comparable à celui qu'il acquiert dans l'oxygène. Le phosphore s'y consume avec une grande vivacité. Il est vrai que le soufre y brûle assez mal, mais il ne s'éteint pas aussi aisément que dans l'oxyde azotique. D'ailleurs, l'hydrogène enflammé au bout d'un tube effilé continue à y brûler avec une lumière assez brillante.

D'après Müller (*Ann. der Chem. und Pharm.*, CXVI, 203), le potassium s'enflamme spontanément dans la vapeur de peroxyde d'azote, le sodium est attaqué sans flamme ; le cuivre, le mercure, l'étain agiraient lente-

ment sur le gaz à la température ordinaire pour le décomposer en s'oxydant (¹); enfin le cuivre et le fer, chauffés au rouge, s'oxydent facilement dans ce gaz, en le réduisant à l'état d'azote.

Quant à l'action du peroxyde d'azote sur les oxydes anhydres, elle a été peu étudiée. Signalons cependant que Dulong a indiqué sa réaction sur la baryte à 200° : il y a incandescence et production d'un mélange fondu de nitrate et de nitrite.

Nous avons repris l'étude de ces oxydations, parallèlement à celle qui a été faite plus haut pour les oxydes azoteux et azotique : comme on le verra plus loin, les produits obtenus sont, pour la plupart, identiques à ceux que fournit l'oxygène ou l'air.

Dans le cours de ces recherches, nous sommes arrivés à un résultat inattendu : le peroxyde d'azote pur et sec peut se fixer à froid sur certains métaux récemment préparés par réduction de leurs oxydes, en donnant de véritables combinaisons que nous avons appelées *métaux nitrés* et dont l'étude fait l'objet de la deuxième partie du présent Chapitre.

§ I. — Oxydations réalisées par le peroxyde d'azote.

Comme pour l'oxyde azotique et l'oxyde azoteux, nous avons autant que possible opéré sur des métaux et des oxydes très divisés, tels qu'on les obtient en réduisant certains oxydes par l'hydrogène ou par l'oxyde de carbone. Le dispositif expérimental adopté dans la plupart des cas est très simple. Le tube laboratoire, établi sur une grille à gaz, est muni, en avant, d'un robinet de verre à trois voies; la branche latérale amène un courant d'hydrogène

(¹) D'après Turpin, le cuivre n'agirait pas à froid sur le peroxyde d'azote.

(ou d'oxyde de carbone) pur et sec, qui permet d'opérer dans le tube les réductions nécessaires. Quand celles-ci sont terminées, tout étant refroidi, le courant d'hydrogène s'échappant de part et d'autre, on relie l'extrémité antérieure du tube à robinet avec un matras contenant le peroxyde d'azote liquide. Le matras, d'abord scellé à la lampe, est ouvert au moment même, et l'on en chasse l'air, avant la jonction, par une évaporation rapide du peroxyde. La jonction établie, on interrompt le courant d'hydrogène, et les vapeurs hypoazotiques, dégagées par un échauffement convenablement réglé, traversent l'appareil sans introduction d'air. D'ailleurs les expériences ont été faites pendant les jours chauds de l'été, afin d'éviter les condensations du peroxyde liquide dans les diverses parties de l'appareil.

La matière à étudier, métal ou oxyde, contenue dans une nacelle, est maintenue d'abord à froid dans la vapeur de peroxyde d'azote, puis, si aucune réaction n'a lieu, est chauffée progressivement : un thermomètre (0° à 450°) couché dans la rigole de chauffe, comme il a été dit dans le cas de l'oxyde azotique (page 353), fait connaître approximativement la température de la matière. Quand l'action a pris fin, on laisse refroidir dans le gaz hypoazotique, puis on chasse celui-ci par un courant d'air sec.

Ces dispositions sont généralement suffisantes, quand l'action du peroxyde d'azote est rapide; mais dans certains cas, surtout quand l'expérience est de longue durée, il est nécessaire de prendre quelques précautions spéciales pour débarrasser sa vapeur des traces d'acide azotique qu'elle peut contenir et qui proviennent spécialement de l'attaque énergique des caoutchoucs de jonction. Pour les éliminer, nous avons disposé dans le tube même de réaction, en avant des nacelles qui contiennent la matière à oxyder, une colonne de litharge bien sèche, puis une colonne d'anhydride phosphorique, maintenues par des tampons

d'amiante desséchée. C'est ainsi qu'on a toujours opéré avec le sodium et avec les oxydes de plomb.

Voici les principaux résultats obtenus :

Sodium. — Le sodium bien décapé ne s'oxyde pas sensiblement à la température ordinaire dans le peroxyde d'azote sec; le métal demeure brillant. Chauffé progressivement au delà de son point de fusion, il ne s'oxyde que très lentement à la surface, contrairement à l'observation de Müller citée plus haut. Nous avons alors reconnu la présence de nitrites.

Magnésium. — La limaille de magnésium ne réagit qu'au rouge sombre, mais donne alors une combustion vive très énergique; le résidu blanc est constitué par de la magnésie contenant une très faible proportion de nitrate.

Zinc. — Des feuilles minces de zinc s'oxydent superficiellement au-dessous de 300°; l'oxydation se poursuit lentement à peu près comme dans l'air.

Aluminium. — La limaille d'aluminium demeure encore inattaquée et brillante à 500° dans le peroxyde d'azote.

Plomb. — Le plomb s'oxyde lentement dès 200° dans la vapeur hypoazotique, et fournit une matière blanche qui est un nitrate basique $PbO, Pb(AzO^3)^2$, déjà préparé du reste par une autre voie. L'analyse a donné :

PbO pour 100	Trouvé.....	79,7
	Calculé.....	80,5

Nickel. — Le nickel, obtenu par réduction de son protoxyde par l'hydrogène au-dessous de 300°, brûle avec une vive incandescence dans le peroxyde d'azote froid, en donnant du protoxyde souillé par une petite quantité de sesquioxyde. Le phénomène est donc absolument semblable à celui que donne l'air.

Le métal préparé par la réduction au-dessus de 350°, qui n'est plus pyrophorique à l'air [Moissan, *Ann. de Phys. et de Chim.* (5), XXI, 242], ne l'est pas davantage dans le peroxyde d'azote; mais l'incandescence apparaît vers 250°.

Fer. — La réduction par l'hydrogène du peroxyde Fe^2O^3, poursuivie pendant plusieurs heures au-dessous de 400°, fournit un métal pyrophorique à l'air, comme l'a indiqué M. Moissan (*loc. cit.*, 220). Ce fer réduit est également pyrophorique à froid dans le peroxyde d'azote, où il brûle vivement en donnant du sesquioxyde rouge Fe^2O^3.

Si la réduction par l'hydrogène a eu lieu au rouge sombre, le métal n'est plus pyrophorique à froid ni dans l'air, ni dans la vapeur hypoazotique; mais chauffé dans ce dernier gaz, il brûle vers 340° en donnant le peroxyde rouge Fe^2O^3.

Cobalt. — Les oxydes de cobalt, réduits par l'hydrogène, au-dessus de 350°, fournissent le métal qui est faiblement pyrophorique dans l'air, mais au contraire brûle avec une vive incandescence dans le peroxyde d'azote dès la température ordinaire. Le produit est un oxyde noir intermédiaire de formule Co^4O^5.

L'analyse a donné :

Cobalt pour 100	Trouvé.....	74,9
	Calculé.....	74,7

Cuivre. — Le cuivre réduit, chauffé vers 250° dans le peroxyde d'azote, donne une faible incandescence et se change totalement en oxyde noir CuO.

A la température ordinaire, on observe la formation de cuivre nitré, ainsi qu'il sera dit plus loin.

Oxyde cuivreux. — L'oxyde cuivreux Cu^2O, rouge, qui n'est altéré ni par l'oxyde azotique, ni par l'oxyde

azoteux, est transformé rapidement à 300° par le peroxyde d'azote en oxyde noir CuO.

Oxyde manganeux. — L'oxyde vert jaunâtre MnO, préparé par l'action de l'hydrogène sur le peroxyde, s'oxyde vers 350° dans la vapeur hypoazotique et se change en sesquioxyde de manganèse brun Mn^2O^3.

L'analyse a donné :

Manganèse pour 100	Trouvé.....	69,1
	Calculé.....	69,6

Bioxyde de tungstène. — L'oxyde brun TuO^2, obtenu par l'action prolongée de l'hydrogène sur l'anhydride tungstique, réagit avec incandescence au-dessous de 300° sur le peroxyde d'azote et donne un produit semblable à celui que fournit l'air : de l'anhydride tungstique jaune TuO^3, mêlé d'un peu d'oxyde bleu.

Bioxyde d'uranium. — L'oxyde brun marron ou noir UO^2, préparé par l'action de l'hydrogène sur l'oxyde uranique orangé UO^3, est pyrophorique à froid dans le peroxyde d'azote; l'incandescence est très vive, et laisse une matière jaune, constituée par un nitrate basique voisin de $3UO^3, UO^2(AzO^3)^2$ qui, calciné modérément, laisse un résidu jaune d'oxyde uranique UO^3.

Perte de poids pour 100	Trouvé.....	8,2
	Calculé.....	8,5

Bucholz avait décrit un nitrate basique paraissant avoir une composition identique.

Sesquioxyde de molybdène. — L'oxyde Mo^2O^3, noir, chauffé progressivement dans le peroxyde d'azote, s'oxyde avec incandescence vers 270° et se transforme en un mélange de bioxyde violet MoO^2 et de cristaux blancs d'anhydride molybdique MoO^3.

Sesquioxyde de titane. — L'oxyde noir Ti^2O^3, obtenu par l'action prolongée de l'hydrogène sur l'anhydride titanique TiO^2 au rouge, s'oxyde lentement vers 300° dans le peroxyde d'azote et se change totalement en anhydride titanique blanc TiO^2.

Sesquioxyde de vanadium. — L'oxyde noir Va^2O^3 est oxydé de 300° à 400° par le peroxyde d'azote qui le transforme sans transition en anhydride vanadique Va^2O^5 jaune brun. On sait que l'air brûle aisément ce sesquioxyde en donnant de l'oxyde bleu foncé VaO^2, qui n'est ensuite changé en anhydride vanadique que par un grillage prolongé.

Protoxyde d'étain. — L'oxyde stanneux, chauffé dans la vapeur hypoazotique, y brûle facilement en formant de l'anhydride stannique blanc SnO^2.

Protoxyde de plomb. — La litharge pure PbO, soumise à l'action du peroxyde d'azote bien sec, n'est pas sensiblement altérée à la température ordinaire; mais à partir de 250°, elle se transforme assez rapidement en une masse blanche, qui est du nitrate de plomb un peu basique, ne contenant pas d'azotite. Calcinée, cette matière fond, dégage du peroxyde d'azote et laisse un résidu de litharge :

Poids du résidu pour 100	Trouvé.....	70,7
	Calculé pour $Pb(Azo^3)^2$.....	67,4

Les peroxydes de plomb et de manganèse et l'anhydride chromique ne réagissent pas d'une manière spéciale : l'oxyde puce PbO^2 n'est guère détruit qu'au-dessus de 400°, et donne alors la réaction de l'oxyde plombeux PbO.

Les résultats qui précèdent sont réunis dans le Tableau suivant, où, en regard des produits obtenus avec le peroxyde d'azote, nous avons inscrit ceux que donne l'air dans des conditions analogues.

		Peroxyde d'azote.	Air.
I.	Mg.....	MgO	MgO
	Zn.....	ZnO	ZnO
	Ni.....	NiO, avec un peu de Ni^2O^3	NiO avec Ni^2O^3
	Fe.....	Fe^2O^3	Fe^2O^3
	Cu.....	CuO	CuO
	Cu^2O.....	CuO	CuO
	SnO.....	SnO^2	SnO^2
	MnO.....	Mn^2O^3	Mn^2O^3
	Ti^2O^3.....	TiO^2	TiO^2
	TuO^2.....	TuO^2, un peu de Tu^2O^5	TuO^3, un peu de Tu^2O^5
II.	Co.....	Co^4O^5	Co^3O^4
	Mo^2O^3.....	MoO^2 et MoO^3	MoO^3
	Va^2O^3.....	Va^2O^5	VaO^2 puis Va^2O^5
III.	Na.....	un peu de nitrites	NaO^2
	Pb.....	PbO, $Pb(AzO^3)^2$	PbO et Pb^3O^4
	PbO.....	$Pb(AzO^3)^2$	PbO et Pb^3O^4
	UO^2.....	$3UO^3, UO^2(AzO^3)^2$	U^3O^8

Les corps du premier groupe, de beaucoup les plus nombreux, se comportent dans le peroxyde d'azote comme dans l'air.

Ceux du second groupe s'y oxydent d'une manière un peu différente.

Enfin le troisième groupe comprend des corps où la vapeur nitreuse ne se borne pas à oxyder, mais se fixe sur la matière pour donner des nitrites ou des nitrates. Une telle fixation moins importante a lieu aussi pendant l'oxydation de certains métaux du premier groupe, tels que le magnésium et le zinc.

Si on laisse de côté ce dernier cas plus compliqué, on voit donc que le peroxyde d'azote oxyde d'une manière

peu différente de l'air, et possède une activité oxydante supérieure à celle de l'oxyde azotique et de l'oxyde azoteux. L'oxyde cuivreux, le sesquioxyde de vanadium, qui ne sont pas altérés par ces deux derniers gaz au-dessous de 500°, sont très aisément suroxydés par le peroxyde.

§. II. — Métaux nitrés.

Au cours des recherches qui viennent d'être décrites, notre attention a été appelée sur certains faits singuliers. Si l'on dirige du peroxyde d'azote sur du cuivre récemment réduit, on constate que le métal brunit aussitôt, sans qu'il soit nécessaire de chauffer, comme s'il subissait un commencement d'oxydation : ayant alors élevé la température pour accélérer le phénomène, nous avons vu se former de l'oxyde noir, en même temps que des vapeurs rutilantes très épaisses paraissaient dégagées par la matière.

Dans une seconde expérience, entièrement effectuée à froid, le cuivre brunit de même, puis, après quelque temps, prit par places un aspect verdâtre, tandis qu'une sorte d'ébullition apparaissait sur sa surface. La matière retirée à ce moment, réagissait vivement sur l'eau en dégageant des vapeurs nitreuses. C'était en réalité un produit de fixation directe du peroxyde d'azote sur le cuivre. Nous avons pu étudier ce corps que nous appelons *cuivre nitré*, et aussi réaliser des formations analogues pour le fer, le nickel et le cobalt.

1. *Cuivre nitré.*

Préparation. — Le cuivre, préparé en réduisant l'oxyde pur par l'hydrogène, ou par l'oxyde de carbone, est introduit dans le tube laboratoire, où l'on dirige ensuite les vapeurs de peroxyde d'azote. La réaction commence de suite à froid (de 25° à 30°); le cuivre brunit en donnant un dégagement de chaleur, qui est sensible au toucher, et

qui se maintient pendant toute la durée de la fixation. La matière, revenue à la température ambiante, est maintenue encore quelque temps dans le peroxyde d'azote, puis elle est enfermée dans des tubes scellés.

Il est indispensable que le peroxyde d'azote soit bien débarrassé des petites quantités d'acide azotique qu'il peut contenir ou qui peuvent provenir de l'altération des caoutchoucs ou des bouchons : cet acide nitrique détruit partiellement le cuivre nitré avec effervescence en le recouvrant d'une couche verdâtre de sels cuivriques hydratés. Ainsi qu'il a été dit plus haut (page 393), le peroxyde d'azote est suffisamment purifié par son passage au travers d'une colonne de litharge sèche et d'anhydride phosphorique, disposée dans le tube laboratoire en avant de la nacelle qui contient le cuivre.

Propriétés. — Le cuivre nitré, qui, ainsi qu'on le verra plus loin, doit être représenté par la formule Cu^2AzO^2, se présente sous la forme d'une matière marron, inaltérable à froid dans l'air sec. Après un séjour de plus de deux ans en tube scellé, ses propriétés et sa composition n'avaient pas changé.

Chauffé dans un courant de gaz inerte bien sec, par exemple dans l'azote, le cuivre nitré est détruit avec dégagement de peroxyde d'azote, mêlé d'un peu d'oxyde azotique et même d'azote : à 70°, le dégagement des vapeurs rutilantes est déjà très abondant, mais il ne tarde pas à se ralentir, quand le tiers du peroxyde d'azote a été éliminé. L'élévation de température rétablit la rapidité du dégagement.

Le résidu est formé de cuivre partiellement oxydé; la dose d'oxygène ainsi retenu est variable, mais généralement s'écarte peu du tiers de la quantité contenue tout d'abord dans le produit.

Si l'on chauffe le cuivre nitré dans un tube de Faraday, la même destruction a lieu, quoique plus lentement, et le

peroxyde d'azote mis en liberté peut être liquéfié dans la branche refroidie; la réabsorption a lieu de nouveau en partie par les portions non oxydées du métal.

L'*eau* réagit violemment sur le cuivre nitré; il se dégage de l'oxyde azotique pur, entièrement absorbable par le sulfate ferreux. La proportion de gaz dégagé est un peu variable, mais demeure comprise entre le tiers et le quart du gaz correspondant au peroxyde d'azote fixé. Il reste une liqueur verte qui contient un mélange de nitrate et de nitrite cuivriques, et un résidu de cuivre métallique qui conserve la forme du cuivre nitré primitif; la dose de nitrite est peu élevée et ne dépasse pas le dixième du sel total.

L'air humide donne lieu à une apparition immédiate de vapeurs rutilantes, en même temps que la matière verdit à sa surface.

L'hydrogène sec n'agit pas à froid, et même à 130° ou 150°, se comporte absolument comme un gaz inerte; mais si dans un courant d'hydrogène, on chauffe rapidement le cuivre nitré au-dessus de 180°, on observe une production abondante d'eau et d'ammoniaque, caractérisée par son odeur et par son action sur le tournesol. Cette réaction, qui se poursuit jusqu'à la réduction complète en cuivre métallique, est accompagnée de la formation d'une certaine dose de nitrite et nitrate d'ammoniaque, qui se déposent dans les parties froides du tube.

L'oxyde de carbone sec est sans action à froid; si l'on chauffe progressivement, le cuivre nitré y dégage tout son peroxyde comme dans l'azote, et finalement y laisse un résidu de cuivre pur.

L'anhydride sulfureux n'exerce sur le cuivre nitré aucune action spécifique, mais agit seulement sur les produits de sa destruction par la chaleur; il donne avec le peroxyde d'azote dégagé le composé volatil $S^2Az^2O^9$ bien connu, qui se dépose en cristaux incolores sur les parois froides du tube. Il reste un résidu rougeâtre qui est un mé-

lange de cuivre, d'oxyde cuivreux, et de sulfate cuivrique anhydre.

Le chlore sec se comporte à peu près comme avec le cuivre réduit; la matière chauffée dégage d'abord du peroxyde d'azote, puis, seulement vers 200°, brûle vivement en laissant un mélange fondu des chlorures cuivreux et cuivrique.

Le gaz ammoniac sec, dirigé sur le cuivre nitré, agit immédiatement à froid; on aperçoit des fumées abondantes d'azotite et d'azotate d'ammoniaque et de la vapeur d'eau; puis, soudain, la masse devient incandescente en dégageant beaucoup d'eau et des sels ammoniacaux. Il reste une matière racornie noirâtre, azurée sur certains points de la surface : c'est un mélange de cuivre et d'oxyde de cuivre ammoniacal, ne contenant pas d'azoture.

L'hydrogène sulfuré réagit dès la température ordinaire avec dégagement de chaleur : il y a volatilisation d'eau et de soufre, et il demeure un résidu de sulfure cuivreux bleu vif.

Ces diverses réactions, sauf celle de l'hydrogène, nous montrent que tout se passe comme si le peroxyde d'azote se trouvait seulement juxtaposé au cuivre, chacun agissant pour son propre compte. Cette absence à peu près complète de propriétés chimiques spécifiques, différentes de celles des constituants, tient visiblement à la faiblesse des affinités mises en jeu dans la formation. Elle doit être rapprochée de celle qu'on a constatée dans les métaux carbonyles, issus du nickel et du fer. Il en résulte que le cuivre nitré pourra, dans un grand nombre de cas, être substitué au peroxyde d'azote libre, pour effectuer les réactions de ce corps dont l'activité chimique pourra sans doute être ainsi utilisée d'une manière plus régulière.

Composition. — Nous avons été conduits à assigner au cuivre nitré la formule

$$Cu^2 Az O^2,$$

qui correspond à la fixation, sur le cuivre métallique, de plus de 1,000 fois son volume de peroxyde d'azote gazeux à 27°, et de plus du double de son volume de peroxyde d'azote supposé liquide. La grandeur d'une telle fixation et aussi la résistance relativement grande à la décomposition calorifique ne permettent pas de considérer cette formation comme une simple absorption physique. La fixation des gaz par le charbon de bois n'atteint pas 200 volumes, même pour le gaz ammoniac le plus absorbable de tous. D'ailleurs la production d'un composé analogue, à partir du cobalt, ne permet pas de conserver quelque doute à ce sujet.

L'analyse du composé a été faite par deux voies distinctes.

Premier mode. — On dose séparément le cuivre, l'azote et l'oxygène contenus dans la substance.

Pour évaluer la proportion de cuivre, on mesure l'augmentation de poids du métal pendant l'absorption du peroxyde d'azote. Cette détermination a été répétée fréquemment en faisant varier les conditions; tantôt le gaz nitré était employé pur, tantôt il était dilué dans un courant d'azote sec. Le cuivre employé provenait de la réduction de l'oxyde, soit par l'hydrogène, soit par l'oxyde de carbone.

Nous avons ainsi obtenu, pour 100 de produit, les teneurs en cuivre suivantes :

72,6	73,5
72,7	73,5
73,2	74,6
73,2	75,8

Si nous laissons de côté cette dernière valeur qui correspond certainement à une fixation incomplète, nous avons, comme moyenne des sept valeurs qui précèdent :

73,3.

Or, la formule Cu^2AzO^2 exige 73,4.

L'azote et l'oxygène ont été dosés comme il suit : Sur une grille à gaz, on dispose un long tube de verre de Bohême AB dont chaque extrémité communique avec un robinet à trois voies. Tout d'abord, les tubulures latérales de ces deux robinets A et B communiquent entre elles par un tube extérieur de jonction. De la tournure de cuivre remplit le tube aux trois quarts à partir de l'extrémité B, laissant ainsi dans le tube du côté de A un espace vide disponible, où prendra place la nacelle contenant le cuivre nitré.

La tournure de cuivre étant portée au rouge, on y dirige par l'extrémité B un courant d'hydrogène pur et sec qui réduit les petites quantités d'oxyde restant sur le cuivre : l'humidité produite étant soigneusement éliminée du côté A, on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène.

Cela fait, on met l'extrémité A en relation avec un appareil producteur d'acide carbonique rigoureusement sec, et grâce à la jonction latérale des deux robinets A et B, on fait arriver le courant de ce gaz de B vers A dans le tube débouché en A, de manière à chasser complètement l'hydrogène qui l'occupait. Puis on interrompt le courant d'acide carbonique et, par l'extrémité A qu'on rebouche aussitôt, on introduit dans le tube le cuivre nitré pesé à l'avance (4 à 6^{gr}). On chauffe au rouge la tournure de cuivre vers l'extrémité B, puis de proche en proche en allant vers A. A ce moment, l'extrémité du robinet B a été munie d'un tube abducteur qui se rend sur le mercure sous une longue éprouvette contenant de la potasse concentrée, où grâce à la jonction latérale, on dirige le courant de gaz carbonique. Quand il est totalement absorbé par la potasse, on fait par un jeu de robinets passer lentement l'acide carbonique dans le tube, de A vers B, puis on chauffe modérément le cuivre nitré : il se décompose en dégageant des vapeurs nitreuses qui, entraînées douce-

ment par l'acide carbonique, arrivent sur la tournure de cuivre chauffée au rouge et lui laissent tout leur oxygène. L'azote se réunit dans l'éprouvette. Quand la décomposition est terminée, on laisse refroidir dans un courant d'acide carbonique.

L'azote total se trouve à l'état gazeux dans la cloche à potasse ; il est facile de l'évaluer.

Quant à l'oxygène, la plus grande partie se trouve fixée sur la tournure de cuivre, le reste est retenu par le résidu de cuivre contenu dans la nacelle. On fait arriver par B de l'hydrogène pur et sec et l'on adapte en A des appareils desséchants parfaitement tarés. Si l'on chauffe à la fois la tournure de cuivre et le résidu de la nacelle, l'oxyde est réduit et l'eau formée se rend dans les tubes desséchants : l'augmentation de leur poids indique la quantité d'eau, par suite la dose totale d'oxygène.

D'ailleurs le poids du cuivre contenu dans la nacelle fait connaître la richesse en métal de la combinaison. Nous citerons les résultats de deux analyses :

I. Cuivre nitré préparé au moyen de cuivre réduit par l'hydrogène : un peu verdi à la surface par l'action de l'humidité.

II. Cuivre nitré préparé au moyen de cuivre réduit par l'oxyde de carbone : ne présente pas d'altération apparente.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Cuivre.....	72,7	73,5	73,4
Azote.....	7,2	7,3	8,1
Oxygène.....	19,1	19,2	18,5
	99,1	100,0	100,0

Deuxième mode. — L'échantillon à analyser est divisé en deux portions de poids déterminés.

L'une est introduite sous une éprouvette contenant au-dessus du mercure une petite quantité d'eau : on évalue

directement le volume d'oxyde azotique pur qui se dégage.

L'autre portion est jetée dans l'eau, au fond d'un vase traversé par un courant d'hydrogène : elle se dissout en partie, laissant un résidu de cuivre un peu oxydé.

Dans la liqueur verte ainsi préparée, on ajoute de la potasse pure, qui précipite l'oxyde cuivrique, lequel est recueilli et dosé ; puis dans le liquide obtenu, on dose l'azotite de potasse par le permanganate, et l'azotite et l'azotate tout ensemble, par le procédé de Pelouze au moyen d'un sel ferreux.

Quant au résidu métallique, il est lavé, séché, puis réduit par l'hydrogène : on pèse le cuivre obtenu.

On a ainsi tous les éléments nécessaires pour établir la composition du corps. Nous donnons les résultats de trois analyses :

	III.	IV.	V.
Cuivre dissous	13,0	11,4	13,1
Cuivre du résidu	60,2	62,0	59,9
AzO^2 correspondant à AzO dégagé	6,0	8,3	7,8
AzO^2 correspondant aux sels dissous	18,8	16,3	18,9
	98,0	98,0	99,7

Nous en déduisons la composition centésimale suivante :

	III.	IV.	V.	Calculé.
Cuivre	73,2	73,4	73,0	73,4
Azote	7,6	7,5	8,1	8,1
Oxygène (de AzO^2)	17,2	17,0	18,6	18,5
	98,0	97,9	99,7	100,0

En comparant ces résultats avec ceux de la première série, nous remarquons que dans l'un et l'autre mode, il y a en général (sauf pour l'analyse V) un défaut d'azote, tandis que les analyses I et II nous révèlent un excès d'oxygène.

Cet écart des résultats obtenus avec les nombres théoriques provient d'une double cause.

D'abord le maniement du produit, pour l'enfermer en tubes scellés, l'extraire, le peser, ne peut avoir lieu sans l'intervention de quelque humidité qui dégage un peu de peroxyde d'azote, et surtout fournit une certaine dose de nitrate cuivrique hydraté.

D'ailleurs, pendant la préparation du cuivre nitré, il se produit toujours une légère oxydation du cuivre, et cette oxydation est d'autant plus importante que la température est plus haute et, par conséquent, que l'échauffement dû à la fixation est plus marqué.

Nous avons d'ailleurs vérifié la réalité de cette oxydation par une expérience directe. Le tube laboratoire contenant les nacelles était en relation, d'un côté à la fois avec un appareil générateur de gaz carbonique sec et avec le matras renfermant le peroxyde d'azote, de l'autre côté avec un tube abducteur amenant les gaz sous une éprouvette remplie d'une solution de potasse. En l'absence de cuivre dans le tube, le gaz carbonique et les vapeurs nitreuses étaient absorbées à peu près complètement par la potasse. Mais si l'on introduit le cuivre réduit, la formation du cuivre nitré coïncide toujours avec l'apparition d'un résidu gazeux, composé à peu près exclusivement d'oxyde azotique absorbable par le sulfate ferreux et provenant d'une oxydation peu importante subie par le métal aux dépens du peroxyde d'azote.

Dans une expérience où l'augmentation de poids du cuivre a été trouvée de $2^{gr},3$, on a recueilli environ $0^{gr},180$ d'oxyde azotique, correspondant à $0^{gr},096$ d'oxygène fixé, soit $\frac{1}{12}$ du poids de peroxyde d'azote combiné.

2. *Cobalt nitré.*

On a vu plus haut (p. 395) que le cobalt métallique, préparé en réduisant ses oxydes par l'hydrogène au-dessous du rouge, est faiblement pyrophorique dans l'air, mais au contraire brûle avec un vif éclat dans le peroxyde d'azote.

Nous avons pensé que ce dernier phénomène était peut-être la conséquence d'une certaine fixation initiale du peroxyde d'azote, grâce à laquelle la température s'élevait assez pour déterminer la combustion vive de la matière.

Nous avons effectivement réussi à éviter cette inflammation et à isoler le composé formé, en ne faisant agir le peroxyde d'azote que dilué dans un grand excès d'azote pur et sec.

Il convient d'opérer la réduction de l'oxyde de cobalt à la plus basse température possible : le métal préparé au rouge vif ne fixe que beaucoup plus lentement le peroxyde d'azote. Par suite, il est absolument indispensable d'effectuer la réduction dans le tube même où doit avoir lieu la nitration ; sinon le métal s'oxyderait et cette oxydation, si légère qu'elle fût, suffirait pour empêcher la fixation du peroxyde d'azote.

Le tube-laboratoire MN, garni, ainsi qu'il a été dit, du côté de M avec une colonne de litharge sèche et d'anhydride phosphorique, communique en M avec un tube bifurqué AB. On dispose dans le tube, du côté N, les nacelles renfermant l'oxyde de cobalt ; puis, la branche A étant fermée par une pince, on fait arriver par B un courant d'hydrogène pur et sec. La réduction de l'oxyde est poursuivie de 340° à 380° ; quand elle est terminée, on laisse refroidir dans l'hydrogène, on ferme du côté N avec une pince et l'on ouvre la branche A qui donne alors issue à l'hydrogène. A ce moment on adapte en A un tube amenant un courant d'azote fourni par un gazomètre et débarrassé des traces d'oxygène qu'il peut contenir et de son humidité par le passage au travers d'une colonne de tournure de cuivre chauffée au rouge, puis de colonnes desséchantes à ponce sulfurique et à anhydride phosphorique.

On enlève en B la jonction avec l'appareil à hydrogène, et à l'ouverture B, où à ce moment se dégage l'azote, on adapte, à l'aide d'un raccord, le matras contenant le per-

oxyde d'azote, d'où on a eu soin d'éliminer l'air par un dégagement rapide des vapeurs nitreuses ; puis on débouche en N.

On laisse d'abord passer l'azote seul : ensuite, en chauffant doucement avec la main le fond du matras, on y mélange peu à peu du peroxyde d'azote, de telle sorte que la coloration rouge du gaz qui traverse le tube soit à peine perceptible. Dans ces conditions, la fixation sur le cobalt a lieu régulièrement avec un dégagement de chaleur notable : l'opération dure plus d'une heure, à cause de la dilution du gaz nitré, dont cependant il est possible, sans inconvénient après quelque temps, d'accroître la proportion. Quand l'échauffement n'est plus perceptible, on continue encore un peu le passage du peroxyde d'azote, puis on enferme le produit en tubes scellés.

Avant la préparation, on avait évalué avec soin le poids d'oxyde de cobalt contenu dans les nacelles : la composition de cet oxyde ayant été établie par un dosage direct, on savait ainsi la quantité de cobalt métallique qu'il avait fourni par réduction. Il suffisait donc de peser les nacelles après l'opération, pour connaître la proportion de cobalt contenu dans le produit formé.

Nous avons trouvé ainsi :

	I.	II.	Calculé pour Co^3AzO^3.
Cobalt pour 100.....	70,9	71,6	71,9

La constitution de ce composé est visiblement identique à celle du composé cuivrique.

Propriétés. — Le cobalt nitré est pulvérulent comme le cobalt métallique réduit qui l'a fourni, mais il s'en distingue par une teinte plus noire et un éclat particulier, comme vernissé. Il se conserve sans altération dans l'air sec en tube scellé à la température ordinaire.

Traité par l'eau, il réagit violemment à la manière du cuivre nitré ; mais il donne un dégagement de gaz moins

important, et ce gaz n'est plus formé d'oxyde azotique pur : il contient de petites doses d'oxyde azoteux et d'azote.

Dans un essai quantitatif, le gaz dégagé était constitué par de l'oxyde azotique, renfermant environ $\frac{1}{10}$ d'azote et d'oxyde azoteux ; il correspondait à une dose de peroxyde un peu supérieure à 2 pour 100 du cobalt nitré employé.

La liqueur rose obtenue contenait du nitrate de cobalt avec très peu de nitrite :

Cobalt dissous pour 100..... 7,2

Cette liqueur surnage un abondant précipité qui contient du cobalt métallique pulvérulent, ainsi qu'un nitrate basique vert bleu insoluble ; après quelque temps, elle renferme une proportion assez importante de produits ammoniacaux dus à l'action du cobalt divisé sur les nitrates.

L'air humide décompose le cobalt nitré en dégageant des vapeurs nitreuses, mais plus lentement que pour le cuivre nitré.

Le cobalt nitré, légèrement chauffé dans un courant d'azote, dégage d'abord un peu de vapeurs nitreuses, puis presque aussitôt déflagre avec un très vif éclat en laissant un résidu de cobalt métallique partiellement oxydé. Dans un essai, les trois quarts de l'oxygène du composé sont demeurés fixés sur le résidu.

La même déflagration se produit pendant la préparation si, à un moment quelconque, on cesse de diluer le gaz hypoazotique dans un excès d'azote.

Mélangé à une matière combustible (charbon) et légèrement chauffé, le cobalt nitré fournit une explosion plus ou moins forte. Un peu de cobalt nitré, enfermé dans du papier et introduit dans de l'eau placée au sommet d'une éprouvette pleine de mercure, a donné lieu à une explosion assez violente.

Cette différence d'allure avec le cuivre nitré tient surtout à ce que la chaleur dégagée par l'oxydation du cobalt

est bien supérieure à celle du cuivre, 64^{Cal} au lieu de $40^{Cal},4$ pour le protoxyde MO.

Cette auto-oxydabilité domine l'histoire du cobalt nitré : elle se produit quand on élève sa température dans les divers gaz qui ne peuvent donc exercer sur lui une action spécifique.

3. *Nickel nitré.*

Le nickel, réduit de son oxyde par l'hydrogène au-dessous de 300°, brûle vivement dès la température ordinaire dans le peroxyde d'azote. Cette circonstance nous a, comme pour le cobalt, permis de croire à la production initiale d'un dérivé nitré.

En diluant les vapeurs hypoazotiques dans un grand excès d'azote pur et sec, nous avons pu réussir à éviter la combustion du métal et réaliser une fixation régulière du peroxyde d'azote. L'opération est conduite exactement comme pour le cobalt, mais plus lentement encore.

Le nickel, qui a été préparé par la réduction pratiquée au rouge sombre, ne s'enflamme plus dans l'air ni dans le peroxyde d'azote, mais la fixation du gaz hypoazotique ne s'y fait qu'avec une lenteur excessive, et au bout de plusieurs heures, elle est encore peu avancée.

Le nickel nitré est une matière noire pulvérulente analogue au cobalt nitré par l'ensemble de ses propriétés.

Il réagit immédiatement sur l'eau, en dégageant peu de gaz, surtout formé d'oxyde azotique, et donnant une solution verte d'azotate de nickel, ayant peu d'azotite. Chauffé dans un courant de gaz inerte, tel que l'azote pur et sec, il déflagre vivement à la manière du cobalt nitré, mais avec beaucoup moins d'éclat.

En raison de l'affinité spéciale du nickel pour l'oxyde de carbone, nous avions espéré que ce gaz pourrait exercer sur le nickel nitré une action spéciale : il n'en est rien. L'oxyde de carbone sec dirigé sur le nickel nitré ne donne

aucune réaction à froid : si l'on chauffe très légèrement, la déflagration du produit y a lieu comme dans un gaz inerte, et du nickel carbonyle, résultant de l'action du gaz sur le nickel mis en liberté, se forme en proportion notable.

La teneur de la matière en nickel est très facilement établie : il suffit de peser successivement l'oxyde nickeleux jaune qui sert de point de départ, puis le produit nitré formé. Nous avons ainsi obtenu des résultats assez variables : en nous bornant aux produits normaux, obtenus avec le métal réduit au-dessous de 300°, on a trouvé pour 100 les richesses suivantes en métal :

83,2
79,8
80,9
81,2
83,6

La proportion de nickel pour 100 est théoriquement :

Pour Ni^2AzO^2	71,9
Pour Ni^3AzO^2	79,4
Pour Ni^4AzO^2	83,6
Pour NiO	78,7

D'autre part, un échantillon, contenant 83,2 de nickel pour 100, a été traité par l'eau, comme il a été dit pour le cuivre nitré (page 406).

Une première portion a fourni une dose d'oxyde azotique correspondant à 2,3 pour 100 de peroxyde d'azote.

Une deuxième portion a donné une liqueur verte, où la dose totale de nitrate et nitrite correspondait à 13,8 de peroxyde d'azote pour 100.

La composition était donc :

Nickel	83,2
Peroxyde d'azote	16,1
Total	99,3

La différence est due à une certaine dose d'oxygène fixé par une oxydation inévitable dans la synthèse de ces

composés, comme on l'a montré pour le cuivre nitré (page 407), et plus ou moins importante selon la température développée par la fixation.

Nous voyons donc que les produits obtenus ont une composition voisine de Ni^4AzO^2, mêlé d'une certaine dose d'oxyde.

Devons-nous admettre que ce sont des mélanges de nickel métallique avec un composé Ni^2AzO^2 analogue aux cobalt et cuivre nitrés, ou bien conclure à la réalité d'une combinaison spéciale? Nous adopterions de préférence cette dernière opinion.

4. *Fer nitré.*

Les difficultés que nous avons trouvées dans la préparation du cobalt nitré et surtout du nickel nitré, se rencontrent plus grandes encore pour le fer nitré. Le fer, réduit à basse température, brûle énergiquement, à froid, dans le peroxyde d'azote, même dilué dans une forte proportion d'azote. Cependant, en augmentant beaucoup la quantité de ce gaz, et n'opérant qu'avec des mélanges de coloration non perceptible, on a pu fixer sur le fer réduit une certaine dose de peroxyde d'azote; mais aussitôt que la fixation est devenue un peu notable, l'adduction d'une nouvelle masse de vapeur hypoazotique, si modérée qu'elle fût, a toujours amené la déflagration intense de la matière. Cette déflagration, produite dans un gaz extrêmement pauvre en peroxyde d'azote, ne pouvait être due qu'au peroxyde déjà emmagasiné. Nous n'avons jamais pu l'éviter et obtenir le *fer nitré* dans des conditions normales : on peut seulement affirmer la possibilité d'en obtenir une certaine proportion.

CONCLUSIONS.

Nous résumerons rapidement les principaux résultats qui se dégagent de ce Travail.

I. Nous avons complété l'histoire des trois oxydes de l'azote, en étudiant parallèlement l'action oxydante des gaz secs sur les métaux et sur les oxydes capables d'être suroxydés. L'emploi de métaux et d'oxydes, récemment réduits, a permis de réaliser rapidement et régulièrement les oxydations, comparativement à celles que donne l'air.

L'activité oxydante a été trouvée maxima pour le peroxyde d'azote, qui fournit à peu près les mêmes produits que l'air, du moins lorsqu'il n'intervient pas d'une manière plus complexe en formant des azotates ou azotites.

Elle est moins grande pour l'oxyde azoteux et l'oxyde azotique, qui conduisent généralement à des produits analogues, fréquemment moins oxydés qu'avec l'air. Elle paraît d'ailleurs un peu moindre pour l'oxyde azoteux que pour l'oxyde azotique, contrairement à l'opinion admise d'après les combustions classiques des cours élémentaires.

Nous avons réuni dans le Tableau synoptique ci-dessous l'indication des principaux produits d'oxydation obtenus avec l'oxyde azoteux, l'oxyde azotique, le peroxyde d'azote et l'air, dans des conditions semblables au-dessous de 500°.

	Az^2O.	AzO.	AzO^2.	Air.
Pb.....	PbO	PbO	nitrate basique	PbO et Pb^3O^4
Fe réduit.....	Fe^2O^3	FeO	Fe^2O^3	Fe^2O^3
Co réduit.....	CoO	CoO	Co^4O^5	Co^3O^4
Ni réduit.....	NiO	NiO	NiO (1)	NiO (1)
Cu réduit.....	Cu^2O	Cu^2O	CuO	CuO
SnO.....	SnO^2	SnO^2	SnO^2	SnO^2
Cu^2O.....	Cu^2O	Cu^2O	CuO	CuO
MnO.....	Mn^3O^4	Mn^3O^4	Mn^2O^3	Mn^2O^3
Mo^2O^3.....	MoO^2	MoO^2	MoO^2 et MoO^3	MoO^3
UO^2.....	UO^2 ou U^2O^5	U^2O^5	nitrate basique	U^2O^5
Va^2O^3.....	Va^2O^3	Va^2O^3	Va^2O^5	VaO^2, puis Va^2O^5
TuO^2.....	Tu^2O^5	Tu^2O^5	Tu^2O^5 et TuO^3	TuO^3 et Tu^2O^5
PbO.....	PbO	PbO	nitrate	Pb^3O^4

(1) Un peu suroxydé.

II. Nous avons pu démontrer que l'oxyde azotique possède un pouvoir réducteur bien caractérisé vis-à-vis de certains oxydes faciles à réduire, et que ces réactions, toujours conformes à la règle du maximum thermique, peuvent parfois se compliquer par suite d'une fixation simultanée du peroxyde d'azote produit sous forme de nitrate ou de nitrite.

Nous avons vérifié la formation de nitrite à partir de l'oxyde azoteux et du bioxyde de sodium, et étendu cette formation au bioxyde de baryum.

III. L'étude approfondie de la réduction lente de l'oxyde azotique par le fer et le zinc humides, nous a permis d'établir que la réaction fournit non seulement de l'oxyde azoteux, mais de l'azote. D'ailleurs nous avons trouvé que l'oxyde azoteux dissous est lui-même réduit lentement en azote par ces mêmes métaux.

IV. Nous n'avons pas réussi à former des *métaux nitrosés* par la fixation directe de l'oxyde azotique sur les métaux récemment réduits, mais nous sommes parvenus à obtenir la fixation régulière du peroxyde d'azote sur le cuivre, le fer, le nickel, le cobalt. Les corps ainsi obtenus, désignés sous le nom de *métaux nitrés*, sont visiblement produits par des affinités minimes, et par suite, leurs propriétés résultent surtout de la juxtaposition des deux constituants, ce qui les rapproche dans une certaine mesure du nickel carbonyle et du fer carbonyle, issus de l'oxyde de carbone dans des conditions analogues.

RECHERCHES SUR LA DISSOCIATION DES HYDRATES SALINS ET DES COMPOSÉS ANALOGUES;

PAR M. H. LESCŒUR.

NEUVIÈME MÉMOIRE (1).

DISSOCIATION DES HYDRATES FORMÉS PAR LES NITRATES.

1. Nous avons étudié dans un mémoire antérieur la dissociation des hydrates du nitrate de chaux. Nous examinerons maintenant les sels suivants :

Nitrate de strontiane.
» de magnésie.
» de zinc.
» de cadmium.
» de manganèse.
» de cobalt.
» de nickel.
» de cuivre.
» de bismuth.
» d'urane.

2. *Préparation et analyse des nitrates.* — Il importe, pour obtenir des résultats constants, de neutraliser avec soin les solutions par un excès du carbonate de la base avant de les abandonner à cristalliser. La présence d'un excès d'acide nitrique modifie la solubilité et change la nature du produit obtenu. Le tableau suivant montre cette influence. Il indique ce qui se passe quand, à une solution saturée de sel neutre, on ajoute un égal volume d'acide nitrique fumant.

(1) LESCŒUR, *Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues* (*Annales de Physique et de Chimie*, 6e série, t. XVI, p. 78; t. XIX, p. 35 et 583; t. XXI, p. 511; t. XXV, p. 423; t. XXVIII, p. 237, et 7e série, t. II, p. 78, et t. IV, p. 213).

Nitrates de		
Soude	Précipité abondant	Anhydre
Potasse	Pas de précipité	
Ammoniaque	Id.	
Chaux, $CaO, AzO^5, 4HO$	Id.	
Baryte	Précipité abondant	Anhydre
Strontiane	Id.	Id.
Magnésie, $MgO, AzO^5, 6HO$	Précipité abondant	$MgO, AzO^5, 3HO$
Zinc	Pas de précipité	
Cadmium, $CdO, AzO^5, 4HO$	Précipité	$CdO, AzO^5, 2HO$
Cuivre	Pas de précipité	
Cobalt, $CoO, AzO^5, 6HO$	Cristallisation lente	$CoO, AzO^5, 3HO$
Nickel, $NiO, AzO^5, 6HO$	Id.	$NiO, AzO^5, 3HO$
Manganèse	Pas de précipité	
Urane	Id.	

Les solutions de nitrate de cobalt et de nitrate de nickel n'ont pas donné de précipité immédiat, mais ont assez rapidement produit une cristallisation spontanée. La solution de nitrate de chaux n'a point donné de précipité; mais elle se trouve à l'état de sursaturation. Ensemencée du sel à $4HO$, elle fournit des cristaux qui contiennent également $CaO, AzO^5, 4HO$. Ensemencée de parcelles de nitrate anhydre, elle fournit, au bout de vingt-quatre heures, des cristaux différents, qui sont l'hydrate $CaO, AzO^5, 3HO$, comme cela résulte de l'analyse suivante :

	Théorie.		I.	II.
CaO	28	25,7	25,54	»
AzO	54	49,5	»	49,26
3HO	27	24,8	»	»
	109	100,0		

3. Le dosage de l'eau dans les nitrates ne peut se faire directement, l'acide nitrique partant en même temps que l'eau. On l'obtient par différence.

Le dosage du métal, par voie pondérale, a lieu sans difficulté.

La séparation et le dosage de l'acide nitrique se fait très bien par une méthode dont le principe est indiqué par Rose (1). On chauffe le nitrate en présence d'un acide fixe en excès et l'on titre l'acide distillé au moyen d'une liqueur alcaline. Rose employait l'acide sulfurique. Il est mieux de se servir d'acide phosphorique.

La méthode volumétrique précédemment indiquée pour le dosage des sulfates (2) par l'emploi simultané des deux indicateurs et une liqueur alcaline, trouve aussi son emploi ici.

I.

NITRATE DE STRONTIANE.

4. Ce sel cristallise anhydre de ses solutions aqueuses. Il peut aussi contenir de l'eau de cristallisation, mais l'on n'est point d'accord sur la composition de l'hydrate. Suivant Berzelius (3) il contiendrait 30 pour 100 ou 5 molécules d'eau de cristallisation; suivant Laurent (4), 25,5 pour 100 ou 4 molécules. Cooper a trouvé 27,8 pour 100 et Kirwann 32,7 pour 100. Ce dernier résultat correspondrait à 6 molécules d'eau.

J'ai préparé comme il suit le nitrate de strontiane pur. Le carbonate de strontiane est dissous dans l'acide nitrique étendu. Puis la dissolution neutre et saturée est additionnée d'acide nitrique. Il se fait un précipité, poudre cristalline, qu'il est facile de recueillir sur un entonnoir garni d'amiante, d'essorer à la trompe, de laver avec de l'acide nitrique et de sécher.

---

(1) H. ROSE, *Traité complet de Chimie analytique*, par H. Rose. Édition française originale, 1862; p. 1091.

(2) H. LESCŒUR, *Recherches sur les hydrates salins*. Huitième Mémoire (*Annales de Physique et de Chimie* [7], t. IV, p. 217).

(3) BERZELIUS, *Traité de Chimie* (Traduction française, Firmin-Didot, t. III, p. 368).

(4) AUG. LAURENT, *Sur les composés de la garance, les tanins, etc.* (*Annales de Chimie et de Physique* [3], t. XXXVI, p. 352).

Redissous dans l'eau distillée et évaporé, le produit a donné de petits cristaux octaédriques, très brillants, inaltérables à l'air et ne perdant rien de leur poids à 150°. C'est le sel anhydre.

Je n'ai point réussi à obtenir le sel hydraté. C'est toujours le sel anhydre que j'ai obtenu dans les évaporations faites aux basses températures pendant les froids de l'hiver.

II.

NITRATE DE MAGNÉSIE.

5. Graham a observé que le nitrate de magnésie cristallise avec six molécules d'eau, dont il perdrait cinq, sans perte d'acide nitrique, à la température de fusion du plomb (1). Millon (2) a contesté ces résultats : suivant lui, le nitrate de magnésie perd seulement deux molécules d'eau par une température de 100° prolongée pendant plusieurs jours ou par une très longue exposition dans le vide sec à 30-35°. A 250°, il subit une nouvelle perte; mais celle-ci ne consiste pas uniquement en eau, comme le croyait Graham et le sel ne devient pas AzO^5, MgO, HO. Il perd également de l'acide nitrique. Après deux ou trois jours à 250°, le sel a perdu le tiers de son acide, tout en retenant encore beaucoup d'eau. Sa composition est à peu près

$$2AzO^5, 3MgO, 5HO.$$

Les auteurs du *Dictionnaire allemand de Chimie* (3) indiquent que le nitrate de magnésie MgO, AzO^5, 6HO, fond dans son eau de cristallisation et perd celle-ci en

(1) TH. GRAHAM, *Recherches sur la constitution des oxalates, etc.* (*Annales de Pharmacie*, t. XXIX, p. 18).

(2) E. MILLON, *Recherches sur la constitution chimique des acide et des bases* (*Annales de Physique et de Chimie* [3], t. XIII, p. 137).

(3) LADENBURG, *Dictionnaire de Chimie*, t. VII, p. 12.

même temps que de l'acide nitrique. Il se fait un liquide sirupeux qui laisse cristalliser

$$MgO, AzO^5, 3HO.$$

Enfin M. Ditte a obtenu, par cristallisation dans l'acide nitrique, l'hydrate $MgO, AzO^5, 2HO$ (1).

J'ai fait du nitrate de magnésie en dissolvant dans l'acide nitrique le carbonate de magnésie et en amenant à cristallisation. En solution neutre, les cristaux qui se forment contiennent six molécules d'eau.

	Théorie.		I.	II.
MgO.....	20	15,6	15,9	»
AzO^5.....	54	42,2	»	41,3
6HO.....	54	42,2	»	»
	128	100,0		

1° A la température ordinaire, cet hydrate n'a qu'une tension de dissociation extrêmement faible. Il ne s'effleurit pas sur l'acide sulfurique;

2° A la température de 65°, il se dissocie comme il suit :

	Tension en millimètres de mercure.
Solution saturée.....	Environ 80 mm
$MgO, AzO^5 + 5$ HO, entièrement solide.	» 75
» 3,8 »	» 72
» 3,4 »	» 70
A peu près $MgO, AzO^5, 3HO$.....	» 25

La tension se rétablit avec lenteur.

Le résidu contient un peu de magnésie libre.

(1) DITTE, *Action des azotates métalliques sur l'acide azotique monohydraté* (*Comptes rendus de l'Académie*, t. LXXXIX, p. 641).

On arrive donc, par dissociation, au sel à 3HO. C'est aussi le même hydrate que l'on produit en traitant la solution saturée et neutre de nitrate de magnésie par un volume d'acide nitrique fumant.

	Théorie.		Résidu de la dissociation.		Produit précipité.	
MgO.....	20	19,8	19,04	»	18	»
AzO^5	54	53,5	»	52,45	»	51,25
3HO.....	27	26,7	»	»	»	»
Acide libre.	»	»	»	»	»	2,0
	101	100,0				

III.

NITRATE DE ZINC.

6. Ce sel contient six molécules d'eau(1). D'après Graham(2), trois molécules peuvent être expulsées à chaud; mais dès que celles-ci sont éliminées, l'acide commence à se dégager.

Le produit que nous avons employé, préparé en solution bien neutre, contenait :

	Théorie.		I.	II.
ZnO ...	40,5	27,4	26,34	»
AzO^5...	54	36,3	»	35,8
6HO ...	54	36,3	»	»
	148,5	100,0	»	»

(1) Isidore Pierre, *Sur quelques sels formés par les oxydes du groupe magnésien* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 239).

(2) Th. Graham, *Recherches sur la constitution des oxalates, nitrates*, etc. (*Annales de Pharmacie*, t. XXIX, p. 17).

Cet hydrate se dissocie comme il suit :

1° A la température de 20°

		mm
Solution saturée.....	environ	9,6
ZnO, AzO^5 + 6HO. Sel sec.	»	10,0
» 4,5 »	»	10,0
ZnO, AzO + 3HO.....	Tension inférieure à	2^{mm}

2° A 100°, dans le vide, le sel fond dans son eau de cristallisation et dégage des vapeurs qui attaquent le mercure. Si l'on poursuit néanmoins les exhaustions jusqu'au moment où la pression cesse de se rétablir avec rapidité, on trouve, après refroidissement, un résidu formé d'une partie insoluble qui paraît être de l'oxyde de zinc et d'une partie soluble qui paraît être l'hydrate ZnO, AzO^5, 3HO.

L'existence d'un hydrate à trois molécules d'eau paraît donc bien définie. Voici son analyse :

	Théorie.		I.	II.
ZnO ...	40,5	33,4	33,0	»
AzO^5...	54	44,4	»	43,9
3HO ...	27	22,2	»	«

IV.

NITRATE DE CADMIUM.

7. Le sel que nous avons préparé contenait quatre molécules d'eau(1).

	Théorie.		I.	II.
CdO.....	64	41,6	41,1	»
AzO^5.....	54	35	»	34,8
4HO.....	36	23,4	»	»
	154	100,0		

(1) KARL RITTER VON HAUER, *Sur quelques sels de cadmium* (*Journal de Chimie pratique*, t. LXIV, p. 477).

Cet hydrate se dissocie comme il suit :

1° A la température de 20°

		mm
Solution saturée.....	environ	10
CdO, AzO^5 + 4HO. Sel sec..		9,3
+ 2,5HO.....		8,4
+ 2,1HO.....	Tension plus petite que	3^{mm}

2° A 100°. L'hydrate à 4HO fond et, dans le vide, il perd à la fois de l'eau et de l'acide nitrique. Il reste un mélange d'oxyde de cadmium insoluble et d'un hydrate ayant la composition du sel à 2HO (CdO pour 100 : 46, et AzO^5 : 39,8).

L'existence d'un hydrate défini contenant deux molécules d'eau ne paraît pas douteuse. Voici l'analyse du résidu de la dissociation à 20° :

	Théorie.		I.	II.
CdO.....	64	47	46,2	»
AzO^5.....	54	39,7	»	39,0
2HO.....	18	13,3	»	»
	136	100,0		

V.

NITRATE MANGANEUX.

8. Le produit de l'évaporation de la solution contenait :

	Théorie.		I.	II.
MnO.....	35,6	24,8	23,7	»
AzO^5.....	54	37,6	»	36,4
6HO.....	54	37,6	»	»
	143,6	100,0		

Cet hydrate se dissocie comme il suit :

1° A 20°

		mm
Solution saturée.....	environ	7,4
MnO, AzO^5 + 6HO. Sel sec.....	»	3,9
» 3,5HO. Sel effleuri..	»	2,9

La dissociation ne s'effectue qu'avec grande lenteur;

2° A 70° :

		mm
Solution saturée.....	environ	80
MnO, AzO^5 + 3.5HO. Solide.....	»	85
» 3HO.....	»	30

Les tensions ne se rétablissent que très lentement.

L'existence d'un composé défini contenant trois molécules d'eau ne paraît pas douteuse. M. Ditte(1) a obtenu, par cristallisation dans l'acide concentré, un hydrate MnO, AzO^5, 2.5HO.

VI.

NITRATE DE COBALT.

9. Le produit s'obtient en neutralisant par du carbonate de cobalt une solution de nitrate de cobalt et abandonnant à l'évaporation spontanée. Le sel obtenu contient:

	Théorie.		I.	II.
CoO ...	37,5	25,8	25,0	»
AzO^5...	54	37,1	»	36,6
6HO ...	54	37,1	»	»
	145,5	100,0		

(1) A. DITTE, *Action des azotates sur l'acide azotique.* (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXIII, p. 383).

Il se dissocie comme il suit :

1° A 20°

		mm
Solution saturée.....	environ	9,3
Sel sec...	»	10
Sel effleuri, rose pâle.....	»	9,8
Environ $CoO, AzO^5, 3HO$.....	ne se dissocie plus;	

2° A 60°

		mm
Solution saturée.....	environ	60
Sel sec.....		58
$CoO, AzO^5 + 3,02HO$..... ...		30

La tension ne se rétablit plus qu'avec lenteur. Le mercure est attaqué.

Le résidu contient un peu d'oxyde de cobalt insoluble.

On voit l'existence d'un hydrate à 3HO comme terme de l'effleurissement du sel à 6HO. On obtient le même hydrate par cristallisation en présence de l'acide nitrique.

	Théorie.		Obtenu par effleurissement.	Précipité par l'acide nitrique.
CoO.....	37,5	31,6	30,92	30,01
AzO^5.....	54	45,6	45	44,12
3HO.....	27	22,8	»	1,48
Acide libre.	»	»	»	»
	118,5	100		

VII.

NITRATE DE NICKEL.

10. Le produit préparé en solution neutre contient six molécules d'eau.

	Théorie.		I.	II.
NiO....	37,5	25,8	24,81	»
AzO^5...	54	37,1	»	36,79
6HO...	54	37,1	»	»
	145,5	100,0		

Cet hydrate se dissocie comme il suit :

1° A 20°

		mm
Solution saturée.....	Environ	8,55
NiO, AzO^5 + 6HO. Sel sec.	»	10
» 4,2O.....	»	9,3
A peu près NiO.AzO^5,3HO.	Tension plus petite que	3^{mm}

2° A 100°. A partir du moment où le sel devient solide, l'attaque du mercure devient considérable. Le produit se sépare en deux : une partie insoluble, qui paraît être l'oxyde de nickel ; une partie demeurée soluble, qui est l'hydrate à 3 HO.

Cet hydrate à trois molécules d'eau est donc bien défini par la dissociation. Il se produit également par l'action de l'acide nitrique sur la solution neutre du sel.

	Théorie.		Par dissociation à 100°.	Par l'action de l'acide nitrique.
NiO.....	37,5	31,6	31,96	31,04
AzO^5.....	54	45,6	44,9	44,83
3HO.....	27	22,8	»	»
Acide libre..	»	»	»	2,19
	118,5	100,0		

VIII.

NITRATE CUIVRIQUE.

11. Suivant Graham (1), le nitrate de cuivre donne deux hydrates, l'un avec trois, l'autre avec six molécules d'eau.

(1) Th. Graham, *Recherches sur la constitution des oxalates, nitrates, etc.* (*Annales de Pharmacie*, t. XXIX, p. 13).

Le sel à six molécules d'eau en perd trois sur l'acide sulfurique. Les trois autres, mieux attachées, ne s'en vont qu'avec de l'acide nitrique. Cette décomposition s'effectue vers 65°.

Le produit, que nous avons préparé en solution neutre, contenait :

	Théorie.		I.	II.
CuO..	39,75	26,8	26,1	»
AzO^5..	54	36,6	»	36,0
6HO..	54	36,6	»	»
	147,75	100,0		

C'est un corps très déliquescent, dont la déshydration sur l'acide sulfurique ne s'effectue qu'avec la plus grande lenteur.

A 65°, il perd à la fois de l'eau et de l'acide nitrique, et l'on trouve le produit séparé :

1° En un produit insoluble, qui paraît être l'oxyde de cuivre;

2° En un produit soluble, qui serait l'hydrate à trois molécules d'eau.

	Théorie.		I.	II.
CuO..	39,75	31,2	32,99	»
AzO^5..	54	42,4	»	43,9
3HO..	27	22,4	»	»

IX.

NITRATE BISMUTHIQUE.

12. Suivant Berzelius (1), les dissolutions du métal dans l'acide étendu donnent, par refroidissement, un sel contenant 16,8 pour 100 ou neuf molécules d'eau.

$$3AzO^5, BiO^3, 9HO.$$

(1) BERZELIUS, *Traité de Chimie* (Traduction française), t. XIV, p. 136.

Th. Graham (1) a vu que, dès la température de 26°, cet hydrate perd une partie de son acide. A 78°, il se fait un nouveau composé

$$AzO^5,BiO^3,HO,$$

qui résisterait à la température de fusion de zinc.

Cristallisé dans l'acide nitrique, le produit que nous avons obtenu contenait :

	Théorie.		I.	II.	III.	IV.
$3AzO^5$..	162	34,2	33,0	33,8	»	»
BiO^3....	232	48,8	»	»	49,5	49,0
$9HO$....	81	17,0	»	»	»	»
	475	100,0				

1° Exposé sur l'acide sulfurique, à la température ordinaire, il varie à peine de poids.

2° A 70°, il se dissocie et engendre rapidement une tension voisine de 280^{mm}. Mais le mercure est attaqué et la mesure exacte devient impossible. On arrive néanmoins par des exhaustions successives à un composé qui ne se dissocie plus. Il correspond à peu près à

$$AzO^5,BiO^3,3HO.$$

	Théorie.		I.	II.
AzO^5.....	54	17,2	15,6	»
BiO^3.....	232	74,2	»	73,6
$3HO$.....	27	8,6	»	»
	313	100,0		

On voit l'existence d'un sous-nitrate; mais ce n'est pas le sous-nitrate usuel qui renferme deux molécules d'acide nitrique.

---

(1) TH. GRAHAM, *Recherches sur la constitution des oxalates, nitrates, etc.* (*Annales de Pharmacie*, t. XXIX, p. 16).

3° Par dissociation à 100°, le composé précédent perd encore de l'eau et arrive à peu près à la composition

$$AzO^5, BiO^3, HO.$$

	Théorie.		I.	II.
AzO^5.....	54	18,3	21,6	»
BiO^3.....	232	78,6	»	75,0
HO.....	9	3,1	»	»
	295	100,0		

X.

NITRATE D'URANE.

13. Le nitrate d'urane cristallise, suivant Berzelius (1), avec 21,43 pour 100 ou six molécules d'eau. L'hydrate ainsi obtenu s'effleurirait à l'air.

Le sel que nous avons obtenu contenait :

	Théorie.		I.	II.
$(U^2O^2)O$..	144	57,2	56,1	»
AzO^5.....	54	21,4	»	21,0
6HO.....	54	21,4	»	»

Cet hydrate se dissocie comme il suit :

1° A la température de 60°

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
Solution saturée.....	Environ 12,2
$U^2O^3, AzO^5 + 6HO$. Sel sec.....	» 11,7
» sel effleuri.	» 11,8
» 3,4HO » .	Tension inférieure à 3mm

(1) BERZELIUS, *Traité de Chimie* (Traduction française), t. IV, p. 448.

2° A 80°, le sel dégage de l'acide nitrique. Il reste un mélange d'un corps insoluble qui paraît être l'oxyde d'urane et d'un corps soluble qui serait l'hydrate à trois molécules d'eau.

Il y aurait donc un hydrate à trois molécules d'eau nettement défini, qui s'obtiendrait par effleurissement du sel à six molécules d'eau

	Théorie.		I.	II.
$(U^2O^2)O$.....	144	64	63,1	»
AzO^5.....	54	24	»	23
3HO.....	27	12	»	»

Un hydrate de cette formule a déjà été obtenu par M. Ditte (1).

En résumé :

14. La cristallisation des nitrates dans l'eau, à la température ordinaire, donne lieu à des hydrates.

Le type le plus commun de ces composés contient six molécules d'eau. Les hydrates à quatre molécules (nitrate de chaux, nitrate de cadmium) paraissent exceptionnels.

Un second type, contenant trois molécules d'eau, se montre uniformément dans la déshydratation du sel à six molécules d'eau. Ce n'est pas ici une production intermédiaire entre le premier type et le sel anhydre; mais bien le terme de la déshydratation proprement dite. A partir de cette composition, la dissociation la plus ménagée donne lieu au départ simultané de l'acide nitrique avec l'eau.

---

(1) A. DITTE, *Action des nitrates sur l'acide azotique* (*Annales de Physique et de Chimie*, 5e série, t. XVIII, p. 337).

Graham (1) avait déjà fait cette observation. Il considérait ces trois molécules d'eau comme de l'eau de constitution et faisait remarquer qu'elles « ne peuvent partir sans emporter une certaine quantité d'acide nitrique ». Pour lui ce type d'hydrate dériverait de l'acide nitrique normal $AzO^5,4HO$ par substitution d'une molécule basique MO

$$AzO^5,4HO \text{ et } AzO^5,MO,3HO.$$

Analogie bonne à signaler entre les nitrates et l'acide nitrique.

Comme suite à ses idées théoriques, Graham pense que la dissociation de ces composés s'effectue avec production d'acide nitrique quadrihydraté et de nitrate basique

$$3(MO,AzO^5,3HO) = 2AzO^5,4HO + HO,AzO^5,3MO.$$

Ce dernier demeurant stable à de hautes températures.

En réalité, la dissociation du sel à trois molécules d'eau donne de l'oxyde directement

$$MO,AzO^5,3HO = MO + AzO^5,3HO.$$

Ces résultats, qui s'écartent des opinions acceptées, seront vérifiés sans difficulté à la condition d'opérer la dissociation des azotates *solides*, sans atteindre la température de fusion du produit. Quand on arrive à la liquéfaction il se fait une réaction secondaire qui donne naissance à des composés basiques du genre de ceux que Graham et beaucoup d'autres auteurs ont signalés.

15. Il n'y a point de nitrates, efflorescents. La plupart ne s'effleurissent même pas sur l'acide sulfurique, tant est faible leur tension de dissociation à la température ordinaire.

---

(1) Th. Graham, *Recherches sur la constitution des oxalates, nitrates, etc.* (*Annales de Pharmacie*, t. XXIX, p. 12).

Échelle d'efflorescence (tension à 20°) :

		mm
Nitrate d'urane U^2O^3, AzO^5, 6 HO.....	environ	11,8
» de cobalt, CoO, AzO^5, 6 HO	»	10
» de zinc ZnO, AzO^5, 6 HO.....	»	10
» de nickel NaO, AzO^5, 6 HO	»	10
» de cadmium CdO, AzO^5, 4 HO....	»	9

16. L'échelle de déliquescence est réglée par la tension maxima des solutions saturées à 20°.

Échelle de déliquescence (tension maximum de la solution saturée à 20°) :

		mm
Nitrate de potasse	environ	15
» de baryte.....	»	14,8
» de strontiane.....	»	14,6
» de soude	»	11,15
» d'ammoniaque	»	9,1
» d'urane.....	»	12,2
» de cadmium.....	»	10
» de zinc.....	»	9,6
» de cobalt.....	»	9,3
» de chaux, CaO, AzO^3, 4 HO.	»	9,3
» de nickel.....	»	8,5
» de cuivre.....	»	7,9
» de manganèse.....	»	7,4

Si l'on classe par ordre décroissant les tensions maxima, on voit que les premiers termes de la série, jusqu'au nitrate d'ammoniaque inclusivement, cristallisent anhydres. Tous les autres prennent de l'eau de cristallisation.

RECHERCHES SUR LES PHOSPHATES D'ALGÉRIE.

CAS D'UNE ROCHE PRÉSENTANT LA COMPOSITION D'UN SUPERPHOSPHATE;

PAR MM. H. ET A. MALBOT.

Nous avons étudié la composition de plusieurs phosphates du département de Constantine et nous l'avons comparée à celle du phosphate du Cheliff, qui est exploité depuis plusieurs années pour les besoins de l'Agriculture.

Échantillons de phosphates de Tebessa. — Ces échantillons de phosphates sont très friables; ils s'écrasent sous la pression du doigt et ressemblent à du sable agglutiné. Cette friabilité les place au premier rang parmi les phosphates que l'on peut essayer d'employer directement en nature, comme engrais, sans les transformer, au préalable, en superphosphates. Quoique ces échantillons, au nombre de quatre, se ressemblent beaucoup, ils ont des teneurs très différentes, et variant à peu près en sens contraires, d'acide phosphorique et d'acide carbonique, ce qui montre l'utilité de multiplier les prises d'essai, pour se faire une idée exacte de la richesse du gisement.

Le dosage de l'acide carbonique, qui ne paraît pas avoir d'intérêt direct, importe cependant pour fixer la valeur vénale des phosphates, quand ils sont destinés à être transformés en superphosphates, parce que, à teneur égale d'acide phosphorique, il faudra dépenser plus d'acide sulfurique pour les phosphates qui contiennent plus de carbonates.

Échantillon de Bordj bou Arreridj. — Cet échantillon de phosphate est compact et dur; il a l'aspect d'une roche gris-noir, dans laquelle se trouve un filon à peu

près blanc; la teneur d'acide carbonique est faible et celle de l'acide phosphorique élevée; la première est plus faible et la seconde, plus forte, dans le filon blanc que dans la partie grise de la roche.

Échantillon trouvé dans l'arrondissement de Bougie. — Cet échantillon nous avait été présenté comme une terre alumineuse; mais nous avions eu l'occasion de rencontrer des échantillons analogues dans le département d'Oran, qui renfermaient de l'acide phosphorique, et nous recherchâmes l'acide phosphorique dans ce nouvel échantillon. Nous trouvâmes ainsi que cet échantillon contenait une forte proportion d'acide phosphorique et nous fûmes même amenés à constater qu'une partie de cet acide phosphorique était soluble dans l'eau, et une autre, soluble dans le citrate ammoniacal, comme l'acide phosphorique des superphosphates.

Après cette constatation, nous eûmes soin de rechercher si les différents phosphates que nous avions étudiés avaient une partie de leur acide phosphorique soluble dans l'eau ou dans le citrate ammoniacal, et nous avons trouvé qu'il n'y en avait simplement que des traces. La roche phosphatée trouvée dans l'arrondissement de Bougie se composait d'ailleurs d'une partie externe, blanche et friable et d'une partie interne, rouge et dure. Ces deux parties ont été analysées séparément; elles présentent des teneurs très différentes d'acide phosphorique et la partie intérieure ne contient que de l'acide phosphorique soluble.

Les résultats de toutes ces analyses sont consignés dans le Tableau suivant. On a d'abord déterminé la perte d'eau par dessiccation, à l'étuve, à 130°; puis, comme ces échantillons de phosphates retiennent énergiquement une forte proportion d'eau, malgré la dessiccation à l'étuve, on a déterminé la perte de poids au rouge sombre.

L'acide carbonique a été dosé par la méthode classique, dans un appareil Geissler et Erdmann.

	Échantillons de phosphates.									
	Tebessa.					Bordj bou Arreridj.		Bougie.		
	1.	2.	3.	4.	Cheliff.	Partie grise.	Partie blanche.	Partie blanche.		Partie rouge.
Perte d'eau par dessiccation à l'étuve à 130°...	4,95	1,71	1,52	1,43	12,70	0,54	1,34	7,93		12,20
	Composition des mêmes échantillons après dessiccation à l'étuve.									
Perte de poids au rouge sombre	5,23	6,95	4,34	3,86	5,85	4,82	10,29	21,42		9,87
Anhydride carbonique, CO^2.....	27,39	12,63	8,00	8,88	6,88	4,57	2,34	»		»
Anhydride phosphorique Ph^2O^5 : soluble dans l'eau.....	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	13,29		2,03
Anhydride phosphorique Ph^2O^5 : insoluble dans l'eau et soluble dans le citrate ammoniacal...	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	8,51	33,50 / 14,42	12,39
Anhydride phosphorique Ph^2O^5 : insoluble dans l'eau et dans le citrate ammoniacal.....	3,01	22,92	29,99	29,62	24,88	30,40	33,66	11,70		»
Anhydride sulfurique SO^3	0,46	1,66	1,88	2,05	0,43	1,13	1,51	1,51		2,53
Silice, SiO^2, soluble dans l'acide chlorhydrique ..	0,51	0,49	0,29	0,04	0,31	traces	traces	traces		0,37
Oxyde ferrique et alumine, Fe^2O^3 et Al^2O^3..	3,40	2,92	4,18	4,11	7,31	4,09	5,50	4,33		16,35
Chaux CaO	24,25	44,57	47,09	47,74	41,39	44,60	43,89	25,51		4,37
Magnésie MgO	13,39	3,12	2,09	2,88	0,95	0,30	0,50	0,28		0,35
Potasse K^2O	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces		traces
Ammoniaque AzH^3	»	»	»	»	traces	»	»	»		»
Matière charbonneuse....	0,21	traces	traces	traces	»	3,31	0,40	»		»
Résidu silicique insoluble dans l'acide chlorhydrique.....	22,40	4,66	2,25	0,99	11,62	6,89	1,36	14,00		52,07
	100,25	99,92	100,11	100,17	99,62	100,11	99,45	100,55		100,31

Étude particulière de la roche phosphatée de Bougie: cette roche présente la composition d'un superphosphate. — Si l'on compare la composition de la roche phosphatée de Bougie à celle des autres phosphates, on voit que, tandis que dans ces derniers phosphates la chaux est en quantité suffisante pour exister à l'état de phosphate tricalcique, elle est en quantité insuffisante pour exister à cet état dans la roche de Bougie.

C'est ce qui nous a amenés à rechercher si, dans cette roche, l'acide phosphorique ne se trouvait pas, en partie, à l'état de phosphates mono- et dicalcique. A cet effet, nous avons traité cette roche successivement par l'eau bouillante, puis par le citrate ammoniacal.

Nous avons ensuite repris le résidu par l'acide chlorhydrique. Nous avons opéré séparément sur la partie blanche et sur la partie rouge de la roche.

Partie blanche :

1° *Traitement à l'eau bouillante.* — Cette partie, épuisée par l'eau bouillante, a donné une liqueur *acide* qui renfermait :

Ph^2O^5	13,29
SO^3	1,33
CaO	6,12

Si, de la chaux totale, on défalque la chaux à l'état de sulfate de chaux, soit 0,93
il reste, pour la chaux combinée à l'acide phosphorique 5,19
et la quantité correspondante d'anhydride phosphorique, supposée à l'état de phosphate monocalcique $(PhO^4)^2CaH^4$, est 13,18
c'est-à-dire sensiblement la teneur même trouvée.

Ainsi les choses se passent comme si l'acide phosphorique de la portion de la roche soluble dans l'eau se trouvait entièrement à l'état de phosphate monocalcique.

Si d'ailleurs on supposait que la faible quantité d'acide sulfurique contenue dans la liqueur fût à l'état de bisulfate de chaux, il y aurait une quantité correspondante d'acide phosphorique, à l'état de phosphate dicalcique, mais la majeure partie de l'acide phosphorique ainsi dissous dans l'eau n'en serait pas moins à l'état de phosphate monocalcique.

2° *Traitement au citrate ammoniacal.* — Le résidu, épuisé par l'eau bouillante, a été ensuite mis en digestion dans le citrate ammoniacal et lavé. On a ainsi obtenu une liqueur qui contenait, entre autres éléments,

Ph^2O^5	8,51
SO^3	0,18
CaO	6,92

Si, de la chaux totale, on défalque la chaux supposée à l'état de sulfate de chaux, soit 0,13
il reste, pour la chaux combinée à l'acide phosphorique . . 6,79
et la quantité correspondante d'anhydride phosphorique, supposée à l'état de phosphate dicalcique $(PhO^4)^2Ca^2H^2$, est 8,61
c'est-à-dire très sensiblement la teneur même trouvée.

Ainsi l'acide phosphorique de la partie soluble dans le citrate ammoniacal, après épuisement par l'eau, se trouve entièrement à l'état de phosphate dicalcique.

3° *Traitement à l'acide chlorhydrique.* — Le résidu, qui a été mis en digestion dans le citrate ammoniacal et lavé, a été repris par une solution bouillante d'acide chlorhydrique. On a obtenu ainsi une liqueur qui renfermait, entre autres éléments,

Ph^2O^5	11,70
SO^3	traces
CaO	12,47

La teneur de l'anhydride phosphorique, supposée à l'état de phosphate tricalcique, serait 10,54, quantité inférieure

à la quantité trouvée. Cette différence s'explique, en remarquant que le phosphate dicalcique n'a pas été éliminé par une seule digestion dans le citrate d'ammoniaque et que le résidu de cette digestion contient à la fois des phosphates di- et tricalcique.

Partie rouge :

1° *Traitement à l'eau bouillante.* — Cette partie, épuisée par l'eau bouillante, a donné une liqueur acide qui renfermait :

Ph^2O^5	2,03
SO^3	2,53
CaO	2,68

Si, de la chaux totale, on défalque la chaux supposée à l'état de sulfate de chaux, soit..... 1,77
il reste, pour la chaux combinée à l'acide phosphorique.. 0,91
et la quantité correspondante d'anhydride phosphorique, supposée à l'état de phosphate monocalcique, est..... 2,31
c'est-à-dire très sensiblement la teneur même trouvée.

2° *Traitement au citrate ammoniacal.* — Le résidu, épuisé par l'eau bouillante, a été ensuite mis en digestion avec du citrate ammoniacal et lavé; on a obtenu ainsi une liqueur qui renfermait :

Ph^2O^5	12,39
SO^3	traces
CaO	1,69
Fe^2O^3 et Al^2O^3	9,85

Si l'on défalque l'anhydride phosphorique, supposée à l'état de phosphate dicalcique, soit..... 2,15
il en reste une teneur de..... 10,24
ce qui correspond à la saturation de l'oxyde ferrique et de l'alumine.

3° *Traitement de l'acide chlorhydrique.* — Le résidu, qui a été mis en digestion dans le citrate ammoniacal et

lavé, a été repris par une solution bouillante d'acide chlorhydrique. On a obtenu ainsi une liqueur qui ne renfermait ni acide phosphorique, ni chaux.

Conclusion. — En résumé, la partie blanche et la partie rouge de la roche ont toutes deux une portion de leur acide phosphorique soluble dans l'eau, et qui peut être regardée comme se trouvant à l'état de phosphate monocalcique. Il y a, de plus, après épuisement par l'eau bouillante, une portion de l'acide phosphorique soluble dans le citrate ammoniacal et qui se trouve : dans la partie blanche de la roche, entièrement à l'état de phosphate dicalcique, et, dans la partie rouge, à l'état de phosphate dicalcique et à l'état de phosphate de fer et d'alumine. Enfin, la partie blanche de la roche contient une troisième portion d'acide phosphorique, qui n'est pas soluble dans le citrate ammoniacal, et qui est à l'état de phosphate tricalcique, tandis que la partie rouge de la roche ne contient pas de phosphate tricalcique.

Comme la partie rouge est intérieure à la blanche, on peut conclure que les phosphates solubles ont peu à peu pénétré, par imbibition, à l'intérieur de la roche. Comme d'ailleurs la teneur en phosphate soluble dans l'eau est moindre dans la partie rouge que dans la partie blanche, on peut induire que le phosphate monocalcique, entraîné en solution vers l'intérieur, s'est transformé en partie, au contact de l'oxyde de fer et de l'alumine, en phosphate de fer et d'alumine. Quant au phosphate tricalcique insoluble, il est resté dans la partie extérieure.

Remarque sur les méthodes de dosage de l'acide phosphorique. — Pour le dosage de l'acide phosphorique, nous avons employé comparativement deux méthodes : 1° précipitation préalable à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque et transformation du phosphomolybdate en phosphate ammoniaco-magnésien ; 2° précipitation directe à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, en liqueur

citrique. Ces deux méthodes nous ont donné constamment les mêmes chiffres, sauf dans le cas où la liqueur renfermait des matières organiques. Le chiffre le plus fort correspondait à la précipitation préalable à l'état de phosphomolybdate. L'accord absolu entre les deux méthodes a été obtenu par la destruction de la matière organique, mais cette destruction n'a pu être réalisée par une évaporation au bain de sable avec de l'acide nitrique, il a fallu calciner la substance au rouge. Nous avons observé ces faits, en traitant par l'eau bouillante, un échantillon de guano et l'échantillon de phosphate de Bougie, dont une partie de l'acide phosphorique est soluble dans l'eau. La liqueur était jaune et paraissait contenir du fer; le résidu de l'évaporation était d'aspect ocreux. En chauffant ce résidu au bain de sable avec de l'acide azotique, il restait ocreux. D'ailleurs, en le calcinant au moufle, il devenait complètement blanc, et nous nous sommes assurés qu'il ne contenait pas de fer du tout; la matière d'aspect ocreux était organique.

En dosant l'acide phosphorique dans la liqueur jaune, avant le traitement du résidu à l'acide azotique, nous avons trouvé :

	Après précipitation préalable à l'état de phosphomolybdate.	Par précipitation directe à l'état de PhO^4AmMg, en liqueur citrique.
$Ph^2O^7Mg^2$....	$0^{gr},040$	$0^{gr},034$

En répétant les dosages après le traitement à l'acide azotique, nous avons retrouvé exactement les mêmes chiffres. D'ailleurs, l'aspect du résidu ocreux n'avait pas été modifié par l'évaporation avec l'acide azotique. Ce traitement a donc été insuffisant pour détruire la matière organique, et il n'a pas permis de changer le résultat obtenu par la précipitation en liqueur citrique.

En recommençant les dosages, après calcination du résidu au rouge, nous avons trouvé :

	Après précipitation préalable à l'état de phosphomolybdate.	Par précipitation directe à l'état de PhO^4AmMg, en liqueur citrique.
$Ph^2O^7Mg^2$....	$0^{gr},040$	$0^{gr},040$

Ainsi, après destruction de la matière organique, par la calcination au rouge, l'accord se trouve établi d'une manière absolue entre les deux méthodes.

De plus, la valeur trouvée alors est la même que celle qu'on avait obtenue par précipitation préalable à l'état de phosphomolybdate, avant la destruction de la matière organique.

Nous arrivons ainsi aux conclusions suivantes :

1° La présence des matières organiques peut produire une erreur en moins quand on dose l'acide phosphorique par précipitation directe à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, en liqueur citrique, et cette erreur peut n'être pas atténuée quand on évapore préalablement le phosphate avec de l'acide azotique, au bain de sable ;

2° La même erreur ne se produit pas quand on dose l'acide phosphorique par précipitation préalable à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque ;

3° L'accord entre les deux méthodes devient absolu quand on détruit la matière organique par calcination au rouge.

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE LA VITESSE DE PROPAGATION D'UN TROUBLE ÉLECTROMAGNÉTIQUE;

PAR M. R. BLONDLOT (1).

L'histoire de la Physique nous montre que les principes généraux de cette Science n'ont pas été, en général, établis à l'aide de procédés réguliers et d'une expérimentation méthodique, mais qu'ils ont été pour ainsi dire devinés par des esprits perspicaces cherchant à réunir dans une expression synthétique les énoncés de nombreux faits. De telles conjectures ne peuvent passer au rang de principes définitifs que si elles conduisent à des conséquences constamment sanctionnées par l'expérience.

Le contrôle de l'expérience n'est nulle part plus nécessaire que dans l'étude des phénomènes électromagnétiques à variations extrêmement rapides. Les équations du champ magnétique, qui ont été données par Maxwell, et qui forment la base de la théorie des ondulations électromagnétiques, reposent en effet sur des présomptions.

En premier lieu, Maxwell admet qu'il existe des courants de déplacement exerçant les mêmes actions électromagnétiques que les courants de conduction; en second lieu, il applique, avec une généralité absolue, les lois de l'électrodynamique et de l'induction, lois qui ont été établies expérimentalement, dans le cas de courants constants ou du moins lentement variables. Or, d'une part, quoique l'on soit parvenu à mettre en évidence l'action magnétique des courants de déplacement, il ne paraît guère possible de réaliser des expériences précises suscep-

(1) Un extrait du présent Mémoire a paru dans les *Comptes rendus*, t. CXVII, p. 543.

tibles d'établir rigoureusement leur équivalence électromagnétique aux courants de conduction, et, d'autre part, l'étude des lois de l'électromagnétisme et de l'induction, dans le cas de phénomènes aussi rapides que des ondulations de quelques mètres de longueur, semble devoir demeurer inaccessible à l'expérimentation.

Les vérifications expérimentales directes, des équations du champ électromagnétique, font donc défaut, et le seul contrôle qui leur soit applicable est celui de leurs conséquences éloignées.

L'une d'elles, d'une importance capitale, est, comme on sait, la suivante : un trouble électromagnétique, excité en un point d'un milieu diélectrique, doit se propager dans ce milieu avec une vitesse égale au rapport des unités électromagnétique et électrostatique d'électricité. La détermination expérimentale de la vitesse de propagation d'un trouble électromagnétique était donc un problème du plus haut intérêt; c'est ce qui m'a engagé à en poursuivre la solution.

Grâce aux belles recherches de MM. Sarasin et de la Rive, le problème se trouve ramené à un autre plus accessible. Ces éminents physiciens ont, comme on sait, établi par des expériences grandioses, et d'une manière définitive, que la vitesse de propagation d'une ondulation électromagnétique, et, par conséquent, celle d'un simple trouble élémentaire, est la même dans l'air libre que le long de fils conducteurs (1). M. M. Dufour a encore étendu la vérification de ce fait important au cas de longueurs d'onde très petites (2). Il est ainsi permis, pour mesurer la vitesse de propagation, d'employer la transmission le long de fils métalliques, beaucoup plus facile à étudier que la transmission dans l'espace libre.

---

(1) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, avril et mai 1883.
(2) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 1039.

On trouvera, dans les *Leçons* de M. H. Poincaré *sur les Oscillations électriques* (p. 178 à 192), l'exposé critique des expériences qui ont été faites avant les miennes dans le but de déterminer la vitesse de propagation des phénomènes électriques le long d'un fil métallique. Je me borne à rappeler ici que ces expériences avaient donné des résultats discordants, parce que les conditions dans lesquelles elles avaient été exécutées donnaient lieu à des phénomènes complexes, en particulier à celui que M. Fizeau a appelé la *diffusion du courant*. Les méthodes dont je me suis servi sont, grâce à l'emploi d'oscillations électriques extrêmement rapides, dont la période était de l'ordre de $\frac{1}{100000000}$ de seconde, exemptes de ces complications, et ont fourni des résultats très concordants.

Dans une première série de recherches, dont la relation a été publiée en 1891 (1), j'ai déterminé la vitesse de propagation d'une onde électromagnétique le long d'un fil de cuivre, en utilisant le phénomène de la résonance. La méthode que j'ai employée alors exigeait l'emploi d'une formule théorique, due à Lord Kelvin, laquelle donne la période d'oscillation d'un résonateur en fonction de ses dimensions (2). Dans la seconde série d'expériences, dont la description est l'objet du présent Mémoire, je me suis affranchi de toute théorie : la considération d'un mouvement ondulatoire n'y intervient même pas; la méthode est absolument directe :

(1) *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 628 et *Journal de Physique*, 1891, p. 549.

(2) Tout récemment (*Philosophical Magazine*, août 1895), MM. Trowbridge et Duane sont parvenus à mesurer expérimentalement la période d'un résonateur en photographiant l'image de l'étincelle analysée par un miroir tournant. En se servant de ces déterminations, ils obtiennent, pour la vitesse de propagation des ondes, 301000^{km} par seconde. Cette valeur diffère de moins de $\frac{1}{100}$ de celle que j'avais trouvée en appliquant la formule de Lord Kelvin; l'emploi de cette formule est ainsi complètement justifié.

Produire un trouble électromagnétique subit à l'une des extrémités d'un fil de cuivre de longueur connue, le long duquel ce trouble se propagera; faire enregistrer par le trouble lui-même les époques de son passage aux deux extrémités du fil, puis, à l'aide des signaux ainsi obtenus, déterminer l'intervalle de temps écoulé entre ces deux époques;

Tel est le programme des expériences que je vais décrire.

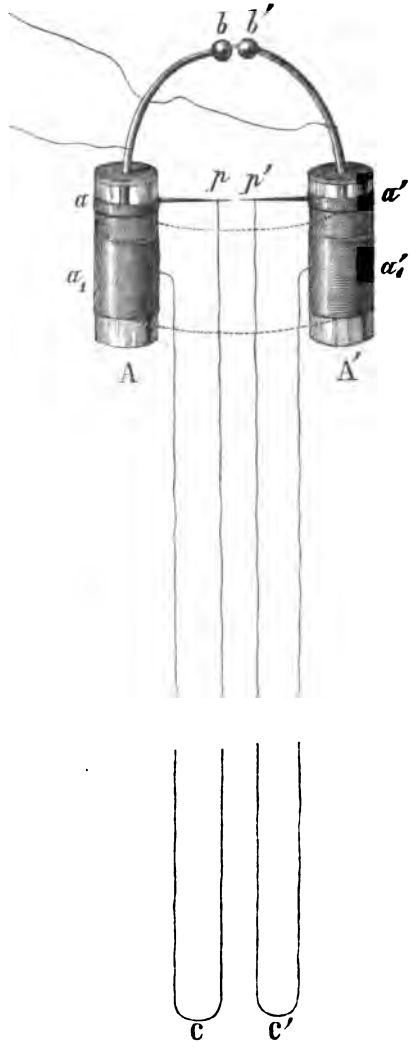
EXPOSÉ DE LA MÉTHODE ET DESCRIPTION DES EXPÉRIENCES.

Deux condensateurs tout pareils, A et A′, sont formés l'un et l'autre d'un verre de lampe à gaz garni intérieurement et extérieurement de feuilles d'étain; chacune des deux armatures externes est scindée en deux parties annulaires isolées l'une de l'autre, a et a_1 pour l'un des condensateurs, a' et a'_1 pour l'autre. Les armatures internes sont reliées respectivement aux pôles d'une bobine d'induction, et les boules b et b' qui les terminent, laissent entre elles un intervalle de 6^{mm} à 8^{mm}. De a et a' partent deux fils courts de laiton, terminés à deux pointes p et p', distantes de $\frac{1}{2}$ millimètre environ; la ligne pp' est horizontale. De a_1 et a'_1 partent deux fils a_1cp et $a'_1c'p'$, ayant chacun 1029^m de longueur et aboutissant aux mêmes pointes p et p' que les fils courts.

Lorsque la bobine fonctionne, les deux condensateurs se chargent, grâce à deux cordes mouillées, figurées sur le dessin par des traits ponctués, qui permettent le passage de l'électricité de chaque armature externe à la correspondante, de façon à maintenir égaux les potentiels de ces armatures. La décharge survient brusquement par une étincelle qui éclate entre les boules b et b'; à ce moment, les charges des armatures externes deviennent libres et une différence de potentiel prend subitement naissance

entre a et a' d'une part, et a_1 et a'_1 d'autre part : les cordes

Fig. 1.



mouillées ne jouent cette fois aucun rôle, à cause de l'extrême rapidité des phénomènes.

Les armatures a et a' se déchargent aussitôt mutuellement par une étincelle entre les pointes p et p'.

De même, les armatures a_1 et a'_1, reliées aux mêmes pointes par les longsfils $a_1 cp$ et $a'_1 c'p'$, se déchargent par une étincelle entre p et p', mais, cette fois, l'étincelle n'éclate qu'après que le trouble originel a parcouru, en suivant les longs fils $a_1 cp$, $a'_1 c'p'$, un chemin de 1029^m.

On a ainsi entre les pointes p et p' deux étincelles successives, séparées par le temps que le trouble électromagnétique emploie pour parcourir 1029^m le long du fil de cuivre; pour déterminer la vitesse de cette propagation, il suffit de mesurer l'intervalle de temps qui s'écoule entre les deux étincelles.

A cet effet, l'expérience étant faite dans un local obscur, recevons la lumière de ces étincelles sur un miroir concave, de manière à former leur image sur un écran normal au faisceau réfléchi, puis faisons tourner rapidement le miroir autour d'un axe parallèle à pp' : alors l'image se dédouble; si l'on désigne par L la longueur de la ligne, par l la distance de l'axe à l'écran, par h l'écartement des images sur l'écran, ces trois longueurs étant évaluées en centimètres, par n le nombre de tours effectués par le miroir en une seconde, la valeur de la vitesse de propagation est $\frac{4\pi L l n}{h}\ \frac{cm}{sec}$.

En substituant à l'écran une plaque sensible, j'obtiens deux images photographiques de l'étincelle, et je mesure après coup l'écartement de ces images.

Le miroir, dont la distance focale est 15^{cm}, et dont l'ouverture est 4^{cm}, est argenté sur la face antérieure, pour éviter à la fois l'aberration chromatique et l'absorption ; il est fixé dans une monture en acier, faisant corps avec un arbre également en acier, tournant dans des coussinets d'alliage d'imprimerie. Cet arbre porte également une poulie en ébonite, à laquelle le mouvement est commu-

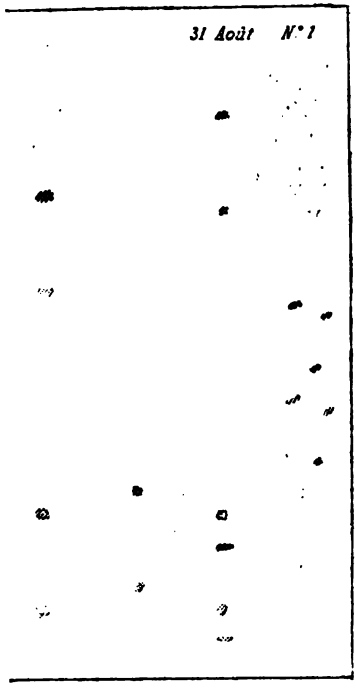
niqué par une machine de Gramme à aimants Jamin, actionnée par vingt-huit éléments au bichromate. On détermine la vitesse de rotation à l'aide du *son d'axe;* pour cela, une corde de piano est tendue une fois pour toutes sur un sonomètre; en déplaçant le chevalet, on amène cette corde à l'unisson du son d'axe au moment de l'expérience, et l'on note la longueur λ de la corde. L'expérience faite, on déplace de nouveau le chevalet, de façon à amener la corde à l'unisson d'un diapason de Kœnig faisant 256 vibrations doubles par seconde : soit λ' la nouvelle longueur de la corde. On a, en désignant par x le nombre de tours effectués par le miroir en une seconde, $\frac{x}{256} = \frac{\lambda'}{\lambda}$, d'où l'on tire la valeur de x. La distance de l'écran au miroir a varié dans les différentes expériences de 90^{cm} à 130^{cm}, et le nombre de tours de 233 à 309.

Ayant besoin d'un grand espace en pleine campagne pour y disposer mon circuit, j'ai installé mes appareils dans deux chambres de l'Asile de Maréville, distant de Nancy d'environ 4^{km}. Les fils ont été fixés par des isoloirs aux poteaux de la ligne téléphonique qui joint l'Asile à la Préfecture; ces fils ont 3^{mm} de diamètre, et sont formés du métal désigné par les télégraphistes sous le nom de cuivre de haute conductibilité. Tout ce matériel a été mis à ma disposition de la manière la plus aimable par M. Consigny, ingénieur des Télégraphes à Nancy, avec l'agrément de M. le Directeur des Postes et Télégraphes à Nancy. Je leur exprime ici mes bien sincères remerciements et je remercie non moins vivement M. le Directeur de l'Asile de Maréville, pour l'obligeance avec laquelle il m'a facilité l'installation de mes appareils. Chaque poteau porte quatre fils, deux pour l'aller et deux pour le retour. Les deux fils d'aller, distants en moyenne de 80^{cm}, sont tendus dans un même plan vertical; les

deux fils de retour, également distants de 80^{cm}, sont dans un second plan vertical, mené parallèlement au premier à la distance de 40^{cm}; les poteaux, qui les supportent par l'intermédiaire d'isoloirs en porcelaine, sont compris dans l'intervalle de ces deux plans. La hauteur de la ligne au-dessus du sol est variable d'un point à l'autre; elle est en moyenne d'environ 3^{m}.

Mon appareil ne comporte aucun dispositif destiné à faire éclater l'étincelle pour une position donnée du

Fig. 2.



miroir, de façon que l'image de chaque étincelle tombe sur la plaque. Pour me dispenser de cette complication, je fais fonctionner d'une manière continue la bobine d'in-

duction, laquelle est munie d'un interrupteur rapide de M. Marcel Deprez. Grâce à la succession d'étincelles très rapprochées, il arrive toujours qu'au bout de peu de minutes quelques images tombent sur la plaque sensible. L'expérimentateur voit ces images, et quand il juge que la plaque en a reçu deux ou trois couples disposés sur une verticale, il pousse horizontalement la plaque dans son plan, de façon à offrir aux images une portion de la plaque non encore impressionnée; ce déplacement se fait d'une manière sûre dans l'obscurité, grâce à une disposition mécanique fort simple, que je me dispense de décrire. J'obtiens ainsi sur une plaque $6^{cm},5 \times 9^{cm}$, une dizaine de couples d'images. La figure ci-jointe représente une portion d'une plaque photographique sur laquelle l'expérience a été répétée neuf fois. A chacune des expériences isolées correspondent deux images (négatives), placées sur une même verticale. Comme le sens de la rotation était tel que l'image parcourait la plaque de haut en bas, l'image supérieure de chaque groupe est celle de l'étincelle du court circuit; l'image inférieure, plus faible et plus diffuse, celle de l'étincelle du long circuit (1). Afin de diminuer cette différence d'éclat des deux images, j'ai fait, comme on le voit sur le dessin de l'appareil, ceux des anneaux des armatures externes qui aboutissent au long circuit beaucoup plus hauts que ceux qui sont reliés au court circuit.

Pour déterminer la distance des deux images de chaque groupe, je trace d'abord dans chacune d'elles, à l'aide d'une pointe, un trait horizontal médian; puis je mesure la distance des deux traits à l'aide d'une machine à diviser.

La principale source d'inexactitude est le défaut de constance dans la vitesse de rotation, défaut de constance

(1) Voir dans la Note qui termine ce Mémoire, la raison de la différence d'aspect des deux images.

qui a vraisemblablement pour cause principale des irrégularités dans le frottement des balais de la machine de Gramme. Pour remédier autant que possible à cet inconvénient, on ne découvrait la plaque sensible que lorsque la hauteur du son d'axe demeurait invariable et on la recouvrait à la moindre menace de variation. Ainsi les expériences exigeaient le concours de trois expérimentateurs : l'un d'eux était chargé de découvrir et de recouvrir la plaque ; un autre de maintenir la corde vibrante à l'unisson du son d'axe en déplaçant le chevalet ; le troisième d'inscrire les longueurs de corde et de transmettre au premier les indications de couvrir et de découvrir la plaque. Le sonomètre n'était pas placé dans la chambre obscure elle-même, mais dans une pièce éclairée contiguë : il fallait, en effet, pouvoir lire et inscrire, d'une manière presque continue, les longueurs de corde. On avait de plus l'avantage de ne pas être assourdi par le son d'axe et par le bruit de tout l'appareil ; l'unisson s'obtenait plus aisément et avec plus de précision. Un système de signaux conventionnels était établi entre les deux chambres, car la voix ne pouvait être entendue. C'est grâce à MM. J. Colin et M. Dufour, agrégés de l'Université, qui m'ont secondé avec un zèle infatigable, que j'ai pu mener à bonne fin ces expériences délicates. Je leur adresse ici des remerciements bien mérités.

L'erreur dans la détermination de la vitesse de rotation à l'aide du son d'axe est petite, à condition que l'observateur ait l'oreille sensible et exercée. Quelques expériences m'ont montré que l'erreur relative que l'on peut commettre, dans cette détermination, est certainement inférieure à $\frac{1}{100}$, pour une expérience isolée. Quant à celle qui provient de la manière, toujours un peu arbitraire, dont on trace les traits à travers les images, je suis parvenu à l'atténuer beaucoup, en diminuant la distance explosive du condensateur primaire, ce qui rend les étin-

celles en pp' beaucoup plus fines, et par conséquent leurs images plus petites.

L'erreur dans la mesure de la distance à l'aide de la machine à diviser est insignifiante; il en est de même de celles que l'on commet dans la mesure de la distance du miroir à l'écran et de la longueur de la ligne.

On ne voit pas qu'aucune des erreurs possibles doive présenter un caractère systématique. On peut donc espérer éliminer leur influence en prenant la moyenne d'un grand nombre d'expériences.

Parmi environ quatre-vingts expériences, j'ai choisi celles qui présentaient le plus de garanties d'exactitude tant parce que la vitesse de rotation avait été plus constante, et, par suite, mieux mesurée, que parce que les images présentaient plus de netteté et de finesse. Le tableau suivant contient les résultats de quinze expériences réparties sur cinq plaques photographiques; la longueur de la ligne était 1029^{m}.

				Kilomètres par seconde.
Première plaque, moyenne, de	4	expériences...		302900
Deuxième	»	4	» ...	298000
Troisième	»	3	» ...	293200
Quatrième	»	2	» ...	295900
Cinquième	»	2	» ...	292100
Moyenne.....				296400

Une seconde série d'expériences, faites sur une ligne ayant une longueur de $1821^{m},4$, c'est-à-dire presque double de la première, a donné les résultats suivants :

	Kilomètres par seconde.
Première plaque.....	297500
Deuxième plaque.....	298500
Troisième plaque.....	298000
Moyenne.....	298000

L'égalité des valeurs de la vitesse, obtenues en opérant sur deux lignes de longueurs si différentes, montre bien que la perturbation se propage avec une vitesse constante. J'ai eu l'occasion de vérifier ce dernier point d'une tout autre façon : en plaçant sur la première de mes lignes deux ponts, réunissant chacune des branches d'aller à la branche de retour correspondante, j'avais réduit sa longueur qui était primitivement 1029^{m}, à $511^{m},2$. La ligne primitive de 1029^{m} n'avait d'ailleurs pas été supprimée. J'ai alors obtenu sur la plaque photographique, *trois* images : la première correspondait au départ, la seconde au parcours de $511^{m},2$, et la troisième au parcours de 1029^{m}. Or, le rapport des distances de la première image aux deux autres, concorde parfaitement avec le rapport $\frac{511,2}{1029}$ des longueurs des lignes parcourues. L'uniformité du mouvement était bien vérifiée ; cette seconde vérification n'est toutefois pas aussi précise que celle que j'ai rapportée plus haut, parce que les images sont faibles et parce que leurs distances sont petites et par suite difficiles à mesurer exactement.

La moyenne des résultats rapportés plus haut donne, pour la vitesse de propagation d'une perturbation électromagnétique le long d'un fil de cuivre, 297200^{km} par seconde.

Les expériences que j'ai faites en 1891, en employant la méthode indirecte fondée sur l'emploi des résonateurs, conduisaient, après réparation d'une omission qui m'a été signalée par M. Mascart (¹) dans le calcul de la self-induction, à la vitesse de 303800^{km} par seconde.

La concordance entre les deux nombres est aussi grande qu'on pouvait l'espérer, en tenant compte de la différence des conditions dans lesquelles la propagation se faisait

(¹) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 277.

dans mes expériences de 1891 d'une part, et dans celles du présent Mémoire d'autre part.

Dans ces dernières, en effet, des influences perturbatrices pouvaient être exercées par le sol, par les arbres de la route et les poteaux, par chacun des deux fils sur l'autre, par les crampons de fer des isoloirs. Je dois aussi mentionner la présence du fil téléphonique en fer reliant l'Asile de Maréville à la Préfecture, fil fixé aux mêmes poteaux que la ligne sur laquelle j'expérimentais; je pense toutefois que son influence doit être négligeable, parce que, pendant le cours des expériences, j'ai eu l'occasion de changer beaucoup la position de ma ligne par rapport à ce fil, sans que ce changement ait amené la moindre altération dans les résultats observés. Toutes ces causes tendent, d'après la théorie, à diminuer la vitesse de propagation du trouble électromagnétique; cela expliquerait pourquoi la vitesse observée est plus petite que le rapport des unités.

Je terminerai ce Mémoire par les réflexions suivantes :

On pourrait penser qu'il y aurait lieu de refaire les expériences dont j'ai donné la description, en se servant de moyens plus perfectionnés, pour obtenir une rotation bien uniforme du miroir, et en employant un procédé plus précis que celui du son d'axe pour en mesurer la vitesse. A l'heure qu'il est, j'ai à ma disposition la turbine à air de Foucault et un appareil stroboscopique qui permettrait de donner au miroir une vitesse bien constante et très exactement connue. Il semble, au premier abord, qu'il y aurait avantage à se servir de cet outillage de haute précision. Toutefois, cet avantage serait, je crois, illusoire, si on l'appliquait à la ligne sur laquelle j'ai opéré, à cause des influences perturbatrices que j'ai signalées plus haut; j'estime, en effet, que les erreurs expérimentales de mes déterminations sont notablement plus faibles que celles

qu'entraînent ces perturbations. Ce qu'il est intéressant de mesurer avec toute l'exactitude possible, ce n'est pas la vitesse de propagation d'un trouble électromagnétique le long de ma ligne telle qu'elle est, mais bien la vitesse de propagation d'un tel trouble le long d'une ligne dont la construction se rapprocherait autant que possible de celle que suppose la théorie. Cette ligne modèle devrait être très longue, très élevée au-dessus du sol d'une vaste plaine, disposée de façon que les différents fils fussent très écartés les uns des autres, etc. Il est à désirer qu'une telle ligne soit un jour construite, afin que l'on puisse comparer avec la dernière précision, les données de la théorie aux nombres fournis par l'expérience.

NOTE.

L'étincelle du long circuit donnait, comme je l'ai indiqué dans le courant de ce Mémoire, une image plus faible et plus diffuse que celle du court circuit. Cette différence d'éclat n'est pas du tout attribuable, comme on serait porté à le croire, à un affaiblissement de l'onde dû au trajet qu'elle a parcouru. Si, en effet, on sépare les deux circuits, long et court, de façon qu'au lieu d'avoir un intervalle explosif commun en pp', chacun d'eux ait un intervalle explosif propre, on constate que l'étincelle du long circuit est plus éclatante que l'autre. La vraie cause de la différence d'aspect entre les deux étincelles, lorsqu'elles éclatent toutes les deux entre les pointes p et p', me paraît être la suivante : l'étincelle du court circuit, éclatant la première, échauffe l'air entre ces deux pointes, l'étincelle du long circuit se produit ainsi dans un milieu préalablement échauffé et raréfié, et la décharge prend alors une forme qui se rapproche de celle qu'on observe dans un tube de Geissler. Riess avait déjà observé que, quand des étincelles répétées à court intervalle éclatent entre deux pointes, elles prennent progressivement un aspect plus flou. C'est lui qui a donné de ce fait l'explication que je viens de rapporter, et à laquelle je me rallie.

SUR LA POLARISATION DE LA LUMIÈRE DIFFUSÉE PAR LES MILIEUX TROUBLES. APPLICATION A LA POLARISATION ATMOSPHÉRIQUE ;

PAR M. A. HURION.

§ 1. — *Préliminaires.*

L'étude de l'intensité relative de la lumière diffusée dans différentes directions, lorsqu'un faisceau cylindrique de lumière polarisée traverse un milieu transparent, a été faite par M. Lallemand (1). Pour rendre compte des résultats observés, l'auteur admet « qu'il existe une véritable propagation du mouvement vibratoire au sein de l'éther condensé du milieu réfringent ; cette propagation a lieu dans toutes les directions, excepté dans la direction normale au plan de polarisation ».

D'autre part, dans un Mémoire sur la polarisation atmosphérique, M. Soret (2) précise davantage et s'exprime ainsi :

« Ce sont les particules extrêmement ténues, flottant dans l'air, qui causent la diffusion des rayons solaires et la polarisation. Cette hypothèse revient à considérer la diffusion atmosphérique comme un cas particulier de l'illumination des corps transparents.

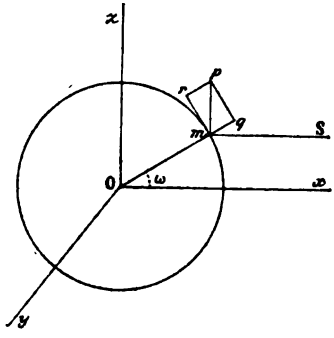
» Les lois de ce dernier phénomène peuvent se résumer en disant que les choses se passent comme si, sous l'influence de la lumière, les particules diffusantes donnaient des centres de mouvement vibratoire identique à celui des atomes d'éther de l'onde incidente.

» Supposons une atmosphère gazeuse indéfinie tenant en suspension des particules hétérogènes très ténues, et partout égale-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXII, p. 202.
(2) *Id.*, 6e série, t. XIV, p. 512.

ment réparties; supposons cette atmosphère éclairée par le Soleil, et cherchons quelle sera la nature de la lumière qu'une de ces particules, située en O, recevra par diffusion de toutes les

Fig. 1.



autres particules, indépendamment de l'action du rayon solaire qui l'atteint directement.

» Plaçons l'origine en O, choisissons pour axe des X la ligne qui joint l'origine au Soleil, puis prenons deux autres axes rectangulaires quelconques OY et OZ.

» Considérons une ligne OM dans le plan des ZX. Sur cette ligne se trouvent un certain nombre de particules diffusantes qui toutes reçoivent de la lumière solaire, et en diffusent une petite partie suivant MO. Il est évident que toutes ces particules enverront ainsi à O des rayons diffusés de même nature, c'est-à-dire polarisés totalement ou partiellement de la même manière. Nous pourrons donc remplacer ces particules plus ou moins nombreuses par une seule particule ou centre de vibration fictif, situé à une distance de O égale à l'unité et animé d'un mouvement vibratoire produisant sur O le même effet que la résultante de toutes les particules situées réellement sur MO.

» En faisant de même, pour toute direction autre que MO, nous arrivons à admettre que tout le mouvement vibratoire se trouve concentré sur la surface d'une sphère de rayon unité, et ayant pour centre le point O.

» Soit donc M une de ces particules ou centre de vibration fictif, situé dans le plan des ZX, OM étant égal à l'unité : appelons ω l'angle MOX que cette dernière fait avec l'axe des X.

» M reçoit de la source S un rayon de lumière naturelle se pro-

pageant suivant la direction SM, parallèle à OX ; décomposons-le en deux rayons polarisés, l'un dans le plan des ZX (vibrations rectilignes tangentes à la sphère), l'autre dans un plan parallèle à celui des XY (vibrations parallèles à l'axe des Z). Recherchons séparément l'action de ces deux rayons, d'après les lois que nous avons admises plus haut.

» Le rayon polarisé dans le plan des ZX se diffuse également dans toutes les directions comprises dans ce plan ; l'amplitude du mouvement vibratoire envoyé en O sera donc indépendante de l'angle ω et s'exprimera par une constante l. Sous l'influence de cette première composante, O prendra un mouvement vibratoire rectiligne suivant l'axe des Y. En second lieu, le rayon polarisé dans un plan parallèle aux XY est composé de vibrations, dont nous pouvons représenter la direction et l'amplitude par MP. En se diffusant dans la direction O, la vibration se partage en deux composantes : l'une, MQ, qui n'exerce pas d'action sur le point O, puisqu'elle a la direction du rayon MO ; l'autre, $MR = MP\cos\omega$, qui envoie au point O un mouvement vibratoire d'amplitude $l\cos\omega$ et de direction parallèle à MR. Nous pouvons décomposer ce mouvement en deux autres : l'un suivant OZ avec une amplitude $l\cos^2\omega$; l'autre suivant OX avec une amplitude $l\sin\omega\cos\omega$.

» En résumé, l'action exercée par la particule M est la même que celle que produiraient trois rayons tombant directement sur O ; l'un suivant XO polarisé dans le plan des ZX, d'une amplitude de vibration exprimée par l et d'une intensité l^2 ; le second aussi suivant XO, mais polarisé dans le plan des YX, d'une amplitude vibratoire $l\cos^2\omega$, et d'une intensité $l^2\cos^4\omega$; le troisième suivant ZO polarisé dans le plan des YZ, d'une amplitude vibratoire $l\sin\omega\cos\omega$ et d'une intensité $l^2\sin^2\omega\cos^2\omega$. L'action d'une particule diffusante M sur le point O étant ainsi déterminée, passons à l'action d'un élément de la surface de la sphère. Divisons toute cette surface de la sphère en fuseaux égaux et très étroits, en faisant passer n grands cercles ayant tous l'axe des X comme diamètre, n étant un nombre très grand. Celui de ces fuseaux qui comprend le point M se décompose en éléments ayant pour surface $\frac{2\pi}{n}\sin\omega\,d\omega$, en prenant ω comme variable indépendante, et celui des éléments qui contient le point M produira un mouvement vibratoire identique, à l'intensité près, à celui que produit la particule M. Donc, pour avoir l'intensité des trois composantes de l'action de cet élément sur O,

il suffit de multiplier les trois composantes obtenues pour M par le nombre de particules diffusantes que contient l'élément, soit par $a\frac{2\pi}{n}\sin\omega\,d\omega$, en représentant par a le nombre de particules diffusantes, ou centres de vibrations fictifs contenus dans l'unité de surface sur la sphère. Nous aurons donc, en appelant di_1, di_2, di_3 les intensités de ces trois composantes :

suivant l'axe des y, $\quad di_1 = l^2 a\,\frac{2\pi}{n}\sin\omega\,d\omega$,

suivant l'axe des z, $\quad di_2 = l^2 a\cos^4\omega\,\frac{2\pi}{n}\sin\omega\,d\omega$,

suivant l'axe des x, $\quad di_3 = l^2 a\sin^2\omega\cos^2\omega\,\frac{2\pi}{n}\sin\omega\,d\omega$.

» De là

$$i_1 = \frac{2\pi a l^2}{n}\int \sin\omega\,d\omega = -\frac{2\pi a l^2}{n}\cos\omega + C,$$

$$i_2 = \frac{2\pi a l^2}{n}\int \sin\omega\cos^4\omega\,d\omega = -\frac{2\pi a l^2}{n}\frac{\cos^5\omega}{5} + C,$$

$$i_3 = \frac{2\pi a l^2}{n}\int \sin^3\omega\cos^2\omega\,d\omega$$

$$= -\frac{2\pi a l^2}{n}\left(\frac{1}{3}\cos^3\omega - \frac{1}{5}\cos^5\omega\right) + C.$$

» En prenant les intégrales entre $\omega = 0°$ et $\omega = 180°$, on obtient, pour l'action du fuseau entier, les trois composantes

$$i_1 = \frac{4\pi a l^2}{n},$$

$$i_2 = \frac{4\pi a l^2}{n}\times\frac{1}{5},$$

$$i_3 = \frac{4\pi a l^2}{n}\times\frac{2}{15}.$$

» Nous avons ainsi déterminé l'action du fuseau élémentaire qui coïncide avec le plan des ZX. Il est évident que, pour tous les autres fuseaux, nous trouverions la même valeur absolue des trois composantes, mais avec un changement de direction de deux d'entre elles. Les composantes i_1 et i_2, au lieu d'être dirigées, l'une suivant l'axe des Y, l'autre suivant l'axe des Z, seront, l'une perpendiculaire, l'autre parallèle au plan du fuseau élé-

mentaire considéré ; mais elles seront toujours contenues dans le plan des ZY. Ainsi, en passant d'un fuseau au fuseau voisin, nous faisons en même temps tourner ces deux composantes, de sorte que, pour la série des n fuseaux élémentaires, elles auront tourné de 360°. Cela revient à dire que, pour l'ensemble de la sphère, l'effet résultant de chacune de ces composantes équivaut à un rayon de lumière naturelle, dirigé suivant XO ; ces deux rayons ajoutent leur effet l'un à l'autre, et (puisqu'il y a n fuseaux) leur intensité sera $4\pi al^2$ pour le premier, $4\pi al^2 \times \frac{1}{5}$ pour le second, ensemble, $4\pi al^2 \times \frac{6}{5}$.

» Nous pouvons considérer ce rayon de lumière naturelle d'intensité $4\pi al^2 \times \frac{6}{5}$ comme formé de deux rayons polarisés à angle droit ; on aura alors, pour intensité des deux composantes :

$$\text{suivant l'axe des } y, \qquad I_1 = 4\pi al^2 \times \frac{3}{5},$$

$$\text{suivant l'axe des } z, \qquad I_2 = 4\pi al^2 \times \frac{3}{5};$$

» Quant à la troisième composante élémentaire i_3, elle reste constamment dirigée suivant l'axe des X pour chaque fuseau ; l'intensité, pour l'ensemble de la sphère, sera donc,

$$\text{suivant l'axe des } x, \qquad I_3 = 4\pi al^2 \times \frac{2}{15}. \text{ »}$$

Telle est la manière dont M. Soret envisage le phénomène général de la diffusion de la lumière par des particules troublant la transparence d'un milieu.

§ 2. — *Étude de polarisation de la lumière dans le cas d'une sphère contenant un milieu trouble, et éclairée par un faisceau cylindrique.*

Les résultats de la théorie précédente, que j'ai tenu à reproduire, m'ont paru susceptibles d'une vérification expérimentale. Si, en effet, nous représentons par l'unité

l'intensité de la lumière directement diffusée au point O, centre de la sphère précédemment considérée ; nous pourrons dire que la lumière totale émanée de ce point est représentée par trois mouvements vibratoires rectilignes dirigés suivant les axes de coordonnées, et dont les intensités sont respectivement :

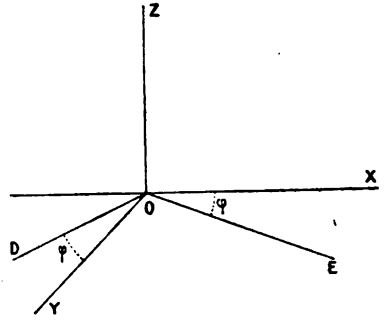
$$\text{suivant l'axe des } x, \quad X^2 = 4\pi a l^2 \times \frac{2}{15},$$

$$\text{suivant l'axe des } y, \quad Y^2 = \frac{1}{2} + 4\pi a l^2 \times \frac{3}{5},$$

$$\text{suivant l'axe des } z, \quad Z^2 = \frac{1}{2} + 4\pi a l^2 \times \frac{3}{5}.$$

Il devient dès lors possible de calculer la proportion de lumière polarisée, dans le rayon qui se propage suivant une direction OD (*fig.* 2) contenue dans le plan des xy, et faisant un angle φ avec OY.

Fig. 2.



Le mouvement se compose d'abord d'une vibration parallèle à OZ d'intensité Z^2. Quant aux vibrations dirigées suivant OX et OY, elles donneront des composantes suivant OD, dont l'effet sera nul, et des composantes efficaces dirigées suivant OE, perpendiculaire à OD, dans le plan des xy. Les intensités de ces dernières seront respective-

Le ballon plonge dans une cuve de verre MN à faces parallèles et à fond noirci. On éclaire le tout par un faisceau cylindrique de lumière électrique normal au plan de la figure, et l'on choisit les dimensions du ballon de manière qu'il soit complètement couvert par le faisceau. La cuve et le ballon étant remplis d'eau filtrée, on produit un trouble dans le ballon, soit avec une solution alcoolique de savon ou une solution alcoolique d'essence de citron, soit par la formation d'un précipité de chlorure d'argent. En prenant soin d'éclairer, avec la lumière sensiblement monochromatique, obtenue par l'emploi d'un verre rouge, on constate que le ballon seul s'illumine, la cuve restant relativement obscure. On règle la hauteur du tube BO de manière que l'extrémité O se trouve un peu au-dessus du centre du ballon, et, pour éviter les perturbations que pourrait introduire l'ombre portée par le tube BO, on masque, par un écran placé sur la paroi antérieure de la cuve, la moitié supérieure du faisceau cylindrique. On obtient alors une demi-sphère diffusante, et il est clair que les formules établies sont encore applicables.

On mesure la proportion de lumière polarisée en plaçant verticalement le photopolarimètre. Il se trouve alors normal au faisceau que l'on a pris soin de rendre horizontal. On répète ensuite la mesure en faisant tourner le photopolarimètre d'un angle φ autour des axes X et Y.

La première expérience peut servir à déterminer la constante m, et permet de calculer théoriquement la proportion de lumière polarisée correspondant à la direction déterminée par l'angle φ. On pourra comparer la valeur calculée à celle qui est fournie par la mesure directe. Un grand nombre d'expériences m'a fait voir que la formule théorique représente bien la marche du phénomène. On peut en juger par le Tableau suivant correspondant à une

expérience faite avec de l'eau rendue trouble par une solution alcoolique de savon :

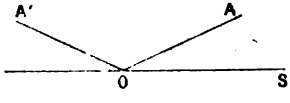
	p		
φ.	observé.	calculé.	
0			
0.....	0,766	»	$m = 0,866$
30.....	0,487	0,481	
50.....	0,216	0,218	

La vérification est moins satisfaisante quand on illumine tout le ballon. On trouve, en effet, des résultats analogues aux suivants, obtenus avec une eau troublée par le savon.

	p		
φ.	observé.	calculé.	
0			
0.....	0,675	»	$m = 0,805$
40.....	0,281	0,306	
50.....	0,172	0,199	

Dans l'expérience précédente, la direction de visée AO (*fig.* 4) était de sens contraire à la direction SO de la

Fig. 4.



propagation du faisceau lumineux. Dès lors, l'extrémité du tube du photopolarimètre supprimait une partie de la lumière directe au point O, et devait forcément diminuer la proportion de lumière polarisée. En visant symétriquement A'O, on obtenait une proportion plus forte, et, ainsi que l'ai déjà indiqué, dans une Note insérée aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* la valeur moyenne de la proportion de lumière polarisée, correspondant à deux directions symétriques, s'accorde avec la

valeur théorique. Avec le dispositif de la demi-sphère, les valeurs obtenues, dans deux directions symétriques, sont très sensiblement égales.

On a pu voir que la proportion de lumière polarisée dans une direction normale au faisceau de lumière varie d'une expérience à l'autre. On peut le prévoir théoriquement. En effet, la constante

$$m = \frac{Y^2 - X^2}{Y^2} = 1 - \frac{X^2}{Y^2} = 1 - \frac{\frac{8}{3}\pi a l^2 \times \frac{2}{15}}{\frac{1}{2} + \frac{4}{3}\pi a l^2 \times \frac{3}{5}}$$

dépend de a; c'est-à-dire du nombre de particules diffusantes par unité de volume. La quantité

$$m - 1 = \frac{\frac{4}{3}\pi a l^2 \times \frac{2}{15}}{\frac{1}{2} + \frac{4}{3}\pi a l^2 \times \frac{3}{5}}$$

est sensiblement proportionnelle à a pour des valeurs un peu faibles de cette dernière quantité. Or, si, supprimant le ballon, on produit un trouble dans l'eau avec des quantités variables de matière troublante, et qu'on mesure chaque fois la proportion de lumière polarisée, dans une direction normale au faisceau cylindrique, on obtient les résultats suivants. La matière troublante est ici une solution de 5^{cc} d'essence de citron dans 250^{cc} d'alcool 95°, et le nombre n du Tableau indique le nombre de centimètres cubes de la solution qu'on a mis dans la cuve pleine d'eau.

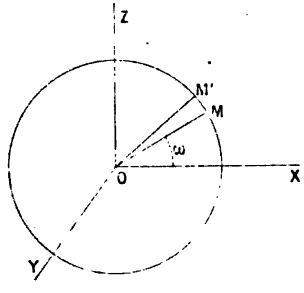
n.	p.	$m-1$.	$\frac{10(m-1)}{n}$.
cc			
10.....	0,902	0,098	0,098
20.....	0,787	0,213	0,106
30.....	0,679	0,321	0,107
40.....	0,595	0,405	0,101

D'où il semble résulter que la quantité a est sensiblement proportionnelle à la quantité de matière troublante.

3. — *Étude de la lumière émise par un cercle diffusant.*

Si l'on se reporte aux calculs de M. Soret, on peut facilement se rendre compte de l'action exercée, en son centre, par un cercle contenant des particules diffusantes et éclairé par un faisceau lumineux parallèle à son plan. Si l'on représente par OX (*fig.* 5) la direction du faisceau

Fig. 5.



incident, l'action, sur le point O, des particules diffusantes contenues dans l'angle $MOM' = d\omega$ donnera des composantes ayant pour intensités :

Suivant OX,	$al \sin^2\omega \cos^0\omega \, d\omega$,
Suivant OY,	$al \, d\omega$,
Suivant OZ,	$al \cos^2\omega \, d\omega$.

Intégrant de O à 2π on aura, pour les intensités de composantes représentant l'action du cercle sur le point O :

Suivant OX,	$2\pi al \times \frac{1}{8}$,
Suivant OY,	$2\pi al$,
Suivant OZ,	$2\pi al \times \frac{3}{8}$.

Dès lors, si l'on considère la lumière totale due à la

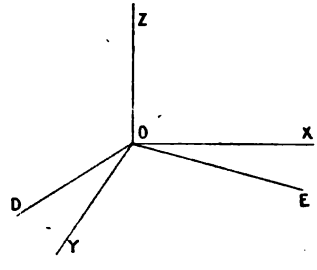
diffusion directe au point O, et à la diffusion de second ordre, on aura pour intensités des composantes:

$$\begin{aligned} &\text{Suivant OX,} && X_1^2 = 2\pi al \times \tfrac{1}{8}, \\ &\text{Suivant OY,} && Y_1^2 = \tfrac{1}{2} + 2\pi al, \\ &\text{Suivant OZ,} && Z_1^2 = \tfrac{1}{2} + 2\pi al \times \tfrac{3}{8}. \end{aligned}$$

La composante Y_1^2 est ici supérieure à Z_1^2.

Si nous déterminons encore la proportion de lumière polarisée, correspondant à une direction de propagation OD (*fig.* 6), contenue dans le plan des XY, c'est-à-dire

Fig. 6.



dans un plan normal au plan diffusant, et passant par l'axe du faisceau lumineux, nous aurons les résultats suivants :

Pour la composante suivant OZ, l'intensité sera Z_1^2, et pour la composante suivant OE, l'intensité sera

$$X_1^2 \cos^2\varphi + Y_1^2 \sin^2\varphi;$$

d'où, la proportion de lumière polarisée

$$p_1 = \frac{Z_1^2 - X_1^2 \cos^2\varphi - Y_1^2 \sin^2\varphi}{Z_1^2 + X_1^2 \cos^2\varphi + Y_1^2 \sin^2\varphi},$$

et, en posant $Y_1^2 - Z_1^2 = K^2$,

$$p_1 = \frac{(Z_1^2 - X_1^2)\cos^2\varphi - K^2 \sin^2\varphi}{2Z_1^2 - [(Z_1^2 - X_1^2)\cos^2\varphi + K^2 \sin^2\varphi]},$$

ou, en écrivant $\frac{Z_1^2 - X_1^2}{Z_1^2} = m$, $\frac{K^2}{Z_1^2} = n$,

$$p_1 = \frac{m\cos^2\varphi - n\sin^2\varphi}{2 - (m\cos^2\varphi - u\sin^2\varphi)}.$$

Il faut deux constantes pour représenter p.

On se rapprochera des conditions théoriques, ci-dessus indiquées, si l'on place en avant de la cuve une fente horizontale, de manière à illuminer le grand cercle horizontal du ballon. On placera l'extrémité O du tube BO un peu au-dessus de la partie lumineuse, et l'on conduira les expériences comme il a été indiqué plus haut.

Les résultats obtenus avec une solution alcoolique de savon sont résumés dans le Tableau suivant :

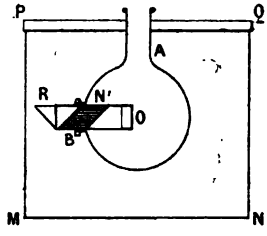
	p_1		
φ.	observé.	calculé.	
0.....	0,566	»	$m = 0,721$
20.....	0,415	0,421	$n = 0,4$
30.....	0,285	0,282	
40.....	0,151	0,152	
50.....	0,038	0,032	

On voit que la proportion de lumière polarisée donnée par l'expérience est suffisamment bien représentée par la formule théorique.

Cette dernière indique que, pour la valeur φ_1, donnée par la relation $\tan^2\varphi_1 = \frac{m}{n}$, la proportion de lumière polarisée devient nulle. Pour des valeurs de φ supérieures à φ_1, p_1 devient négatif; ce résultat peut s'interpréter en disant que le plan de polarisation partielle, passant d'abord par l'axe OX du faisceau lumineux, a tourné de 90°, et que la lumière est partiellement polarisée dans un plan normal au plan passant par l'axe du faisceau lumineux et la ligne de visée.

L'expérience vient confirmer ces déductions théoriques. On prend un ballon à deux tubulures, dont l'une verticale A (*fig.* 7) passe à travers un trou pratiqué dans une

Fig. 7.

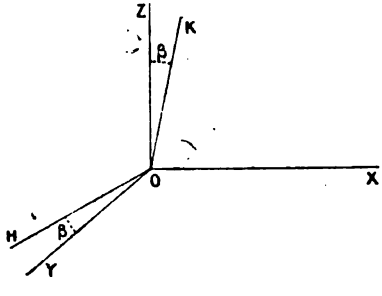


planchette PQ reposant sur les bords de la cuve MN. L'autre tubulure B laisse passer un tube noirci intérieurement et fermé en O par une plaque de quartz à deux rotations. Ce tube contient un nicol N', dont la section principale est à 45° du plan vertical. L'autre bout du tube est fermé par un prisme à réflexion totale R contre l'hypoténuse duquel on a fixé une petite lame métallique, de manière à emprisonner une petite couche d'air permettant au phénomène de la réflexion totale de se produire quand la cuve est pleine d'eau. La face terminale du prisme est horizontale, ce qui permet de viser la plaque à deux rotations à travers l'eau de la cuve. On éclaire avec un faisceau de lumière blanche traversant une fente verticale et illuminant le grand cercle vertical du ballon. Dans ces conditions, si l'on place d'abord la tubulure B normalement au plan du cercle diffusant, on voit les deux moitiés de la plaque à deux rotations colorées, l'une en rouge, l'autre en vert. En faisant tourner le ballon autour de A, de manière à viser dans une direction inverse de celle de la propagation de la lumière, on voit les teintes s'affaiblir à mesure que φ augmente, puis disparaître. Si l'on continue à tourner dans le même sens, elles se montrent de

nouveau ; mais la partie de la plaque primitivement verte devient rouge, et inversement. On a donc passé par un point neutre, puis la polarisation a changé de sens. Si l'on remplace la plaque à deux rotations par une glace, et le nicol par un prisme biréfringent, dont la section principale est à 45° du plan horizontal, et qu'on éclaire avec la lumière rouge, on observe, en partant de $\varphi = 0$, un renversement dans la valeur des intensités relatives des images ordinaire et extraordinaire. On peut même, en munissant le col du ballon d'un index se déplaçant sur un cercle gradué, et observant, de part et d'autre du point neutre, et symétriquement par rapport au faisceau plan, les angles pour lesquels les images commencent à paraître de même intensité, arriver à mesurer approximativement φ_1.

Avec de l'eau rendue trouble au moyen d'une solution de savon, on a trouvé pour φ_1 une valeur voisine de 55°. Si l'on prend les nombres fournis par le Tableau précédent, le calcul indique, pour φ_1, la valeur 53°40′. Comme la solution n'est pas identique, et comme les propriétés optiques varient avec le temps, on peut considérer la vérification comme suffisante, d'autant que la mesure de φ_1 n'est jamais très précise.

Fig. 8.



On peut encore se demander ce qui se passe quand on observe dans une direction OH (*fig.* 8) contenue dans le

plan des ZY, c'est-à-dire dans un plan normal à l'axe du faisceau et dans une direction faisant un angle β avec la normale au plan diffusant.

L'intensité de la vibration parallèle à OX est constamment égale à X_1^2.

L'intensité de la composante efficace dirigée suivant OK, normale à OH, dans le plan des YZ est égale à $Z_1^2 \cos^2\beta + Y_1^2 \sin^2\beta$.

Elle est toujours supérieure à X_1^2; donc la lumière est polarisée partiellement dans le plan passant par l'axe du faisceau incident. La proportion de lumière polarisée est donnée par la formule

$$p_2 = \frac{Z_1^2 \cos^2\beta + Y_1^2 \sin^2\beta - X_1^2}{Z_1^2 \cos^2\beta + Y_1^2 \sin^2\beta + X_1^2},$$

$$p_2 = \frac{(Y_1^2 - Z_1^2)\sin^2\beta + Z_1^2 - X_1^2}{(Y_1^2 - Z_1^2)\sin^2\beta + Z_1^2 + X_1^2} = \frac{a-1}{a+1},$$

en posant

$$a = \frac{(Y_1^2 - Z_1^2)\sin^2\beta + Z_1^2}{X_1^2} = b\sin^2\beta + c,$$

$$b = \frac{Y_1^2 - Z_1^2}{X_1^2}, \qquad c = \frac{Z_1^2}{X_1^2}.$$

On voit, d'après la formule, que la proportion de lumière polarisée augmente avec l'angle β.

On a essayé de se placer dans des conditions analogues à celles que suppose la théorie, en produisant un trouble dans la cuve à faces parallèles, après avoir supprimé le ballon, de manière à avoir un peu plus de lumière. La fente placée en avant de la cuve était pratiquée dans un disque, tournant dans un plan vertical, et dont les positions étaient repérées sur un cercle divisé. Laissant vertical le tube du photopolarimètre, on plaçait d'abord la fente horizontale, ce qui correspondait au cas de $\beta = 0$, et l'on mesurait la proportion de lumière polarisée.

Faisant tourner la fente, on donnait à β des valeurs

connues et l'on mesurait chaque fois la proportion de lumière polarisée. Pour éviter les effets d'ombre portée par le tube du polarimètre, on avait soin de réduire de moitié la longueur de la fente et de n'illuminer que la partie inférieure de la cuve.

Avec de l'eau rendue trouble par une solution alcoolique de savon, on a obtenu les résultats indiqués dans le Tableau suivant :

	p_2	
β.	observé.	calculé.
0°.....	0,925	»
30°.....	0,938	0,936
60°.....	0,952	»
90°.....	0,964	0,957

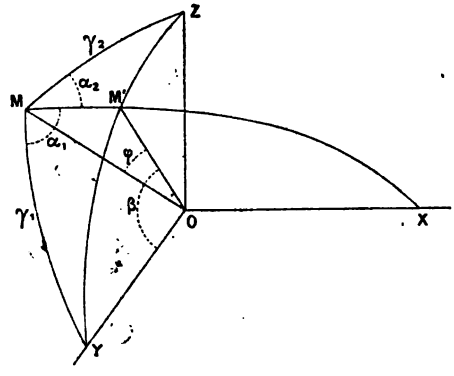
Partant des valeurs correspondant à $\beta = 0°$ et $\beta = 60°$, on trouve $b = 20$, $c = 25,66$, et l'on peut alors calculer les valeurs de p_2 correspondant à $\beta = 30°$ et $\beta = 90°$.

On voit que, pour $\beta = 30°$, la concordance entre le nombre mesuré et le nombre calculé est suffisante; il n'en est pas tout à fait de même pour $\beta = 90°$; mais la théorie suppose la largeur de la fente infiniment petite, ce qui n'a point lieu dans la réalité; dès lors la proportion de lumière polarisée doit être moindre que ne l'indique le calcul, quand on examine le plan diffusant par sa tranche. On est donc en droit de conclure que la formule théorique représente le phénomène.

Dès lors, on est conduit à appliquer les mêmes méthodes de calcul pour voir ce qui se passe quand on vise dans une direction quelconque OM (*fig.* 9). Nous définirons la direction par l'angle dièdre $M'OXY = \beta$ que fait le plan passant par OM et OX avec le plan de XY; et par l'angle plan $MOM' = \varphi$ que fait OM avec sa projection sur le plan des YZ.

Cherchons les composantes efficaces des vibrations, dirigées suivant les axes et dont les intensités sont respectivement X_1^2, Y_1^2 et Z_1^2. Nous projetterons pour cela ces vibrations sur un plan perpendiculaire à OM.

Fig. 9.



Les projections auront respectivement pour intensités :

$$Y_1^2 \sin^2\gamma_1, \quad Z_1^2 \sin^2\gamma_2 \quad \text{et} \quad X_1^2 \cos^2\varphi,$$

en désignant par γ_1 et γ_2 les angles plans MOY et MOZ.

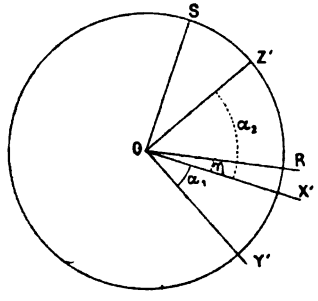
Ces angles γ_1 et γ_2 peuvent d'ailleurs s'évaluer en fonction de β et de φ, car les triangles sphériques YMM′, ZMM′, rectangles en M′, nous donnent

$$\begin{aligned}
\cos\gamma_1 &= \cos\beta\cos\varphi,\\
\sin^2\gamma_1 &= 1-\cos^2\beta\cos^2\varphi\\
&= \cos^2\beta+\sin^2\beta-\cos^2\beta\cos^2\varphi = \sin^2\beta+\cos^2\beta\sin^2\varphi,\\
\cos\gamma_2 &= \cos\varphi\sin\beta,\\
\sin^2\gamma_2 &= 1-\sin^2\beta\cos^2\varphi\\
&= \cos^2\beta+\sin^2\beta-\sin^2\beta\cos^2\varphi = \cos^2\beta+\sin^2\beta\sin^2\varphi.
\end{aligned}$$

Soient (*fig.* 10) OX′, OY′, OZ′ les troncs des plans projetants sur le plan normal à OM, et posons $YOX' = \alpha_1$,

$Z'OX' = \alpha_2$; ces angles correspondent aux dièdres YOMM', ZOMM', et peuvent aussi s'évaluer en fonction de β et

Fig. 10.



de φ, car les triangles sphériques précédemment considérés conduisent aux relations

$$\frac{\sin\alpha_1}{\sin\beta} = \frac{1}{\sin\gamma_1} \qquad \text{ou} \qquad \sin\alpha_1 \sin\gamma_1 = \sin\beta.$$

$$\begin{aligned} \sin^2\alpha_1 \sin^2\gamma_1 &= \sin^2\beta, \\ (1 - \cos^2\alpha_1) \sin^2\gamma_1 &= \sin^2\beta, \\ \cos^2\alpha_1 \sin^2\gamma_1 &= \sin^2\gamma_1 - \sin^2\beta, \end{aligned}$$

ou, en vertu des relations précédentes,

$$\cos^2\alpha_1 \sin^2\gamma_1 = \cos^2\beta \sin^2\varphi.$$

On aurait de même

$$\sin\alpha_2 \sin\gamma_2 = \cos\beta$$

et

$$\cos^2\alpha_2 \sin^2\gamma_2 = \sin^2\beta \sin^2\varphi.$$

Quand on reçoit la lumière qui se propage suivant OM dans un polarimètre, on prend en réalité les composantes des vibrations OX', OY', OZ', suivant deux directions rectangulaires telles que OR et OS.

Désignons par η l'angle ROX′; nous aurons pour intensités des composantes

$$R^2 = Y_1^2 \sin^2\gamma_1 \cos^2(\alpha_1+\eta) + Z_1^2 \sin^2\gamma_2 \cos^2(\alpha_2-\eta) + X_1^2 \cos^2\varphi \cos^2\eta,$$
$$S^2 = Y_1^2 \sin^2\gamma_1 \sin^2(\alpha_1+\eta) + Z_1^2 \sin^2\gamma_2 \sin^2(\alpha_2-\eta) + X_1^2 \cos^2\varphi \sin^2\eta.$$

Nous pouvons d'abord chercher dans quel plan la lumière sera partiellement polarisée : ceci revient à déterminer la valeur de η pour laquelle le rapport $\frac{R^2}{S^2}$ passe par un maximum ou un minimum.

Considérons dès lors η comme variable, et égalons à zéro le numérateur de la dérivée du rapport $\frac{R^2}{S^2}$; nous aurons, en désignant par η_1 la valeur particulière de η qui correspond à la solution cherchée,

$$\begin{aligned}
&[-2Y_1^2 \sin^2\gamma_1 \sin(\alpha_1+\eta_1)\cos(\alpha_1+\eta_1) \\
&\quad + 2Z_1^2 \sin^2\gamma_2 \sin(\alpha_2-\eta_1)\cos(\alpha_2-\eta_1) - 2X_1^2 \cos^2\varphi \sin\eta_1 \cos\eta_1] \\
&\quad \times [Y_1^2 \sin^2\gamma_1 \sin^2(\alpha_1+\eta_1) \\
&\qquad + Z_1^2 \sin^2\gamma_2 \sin^2(\alpha_2-\eta_1) + X_1^2 \cos^2\varphi \sin^2\eta_1] \\
&= [+2Y_1^2 \sin^2\gamma_1 \sin(\alpha_1+\eta_1)\cos(\alpha_1+\eta_1) \\
&\quad - 2Z_1^2 \sin^2\gamma_2 \sin(\alpha_2+\eta_1)\cos(\alpha_2+\eta_1) + 2X_1^2 \cos^2\varphi \sin\eta_1 \cos\eta_1] \\
&\quad \times [Y_1^2 \sin^2\gamma_1 \cos^2(\alpha_1+\eta_1) \\
&\qquad + Z_1^2 \sin^2\gamma_2 \cos^2(\alpha_2-\eta_1) + X_1^2 \cos^2\varphi \cos^2\eta_1],
\end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned}
&Y_1^2 \sin^2\gamma_1 \sin 2(\alpha_1+\eta_1) \\
&\quad - Z_1^2 \sin^2\gamma_2 \sin 2(\alpha_2-\eta_1) + X_1^2 \cos^2\varphi \sin 2\eta_1 = 0, \\
&Y_1^2 \sin^2\gamma_1 (\sin 2\alpha_1 \cos 2\eta_1 + \cos 2\alpha_1 \sin 2\eta_1) \\
&\quad - Z_1^2 \sin^2\gamma_2 (\sin 2\alpha_2 \cos 2\eta_1 - \cos 2\alpha_2 \sin 2\eta_1) \\
&\qquad + X_1^2 \cos^2\varphi \sin 2\eta_1 = 0, \\
&(Y_1^2 \sin^2\gamma_1 \sin 2\alpha_1 - Z_1^2 \sin^2\gamma_2 \sin 2\alpha_2)\cos 2\eta_1 \\
&\quad + (Y_1^2 \sin^2\gamma_1 \cos 2\alpha_1 + Z_1^2 \sin^2\gamma_2 \cos 2\alpha_2 + X_1^2 \cos^2\varphi) \sin 2\eta_1 = 0, \\
&2(Y_1^2 \sin^2\gamma_1 \sin\alpha_1 \cos\alpha_1 - Z_1^2 \sin^2\gamma_2 \sin\alpha_2 \cos\alpha_2)\cos 2\eta_1 \\
&\quad + [Y_1^2 \sin^2\gamma_1 (\cos^2\alpha_1 - \sin^2\alpha_1) \\
&\qquad + Z_1^2 \sin^2\gamma_2 (\cos^2\alpha_2 - \sin^2\alpha_2 + X_1^2 \cos^2\varphi] \sin 2\eta_1 = 0.
\end{aligned}$$

Si l'on se reporte aux relations précédemment établies,

on pourra écrire

$$\begin{aligned}
&2(Y_1^2 \sin\beta\cos\beta\sin\varphi - Z_1^2 \sin\beta\cos\beta\sin\varphi)\cos 2\eta_1 \\
&\quad + [Y_1^2(\cos^2\beta\sin^2\varphi - \sin^2\beta) \\
&\qquad + Z_1^2(\sin^2\beta\sin^2\varphi - \cos^2\beta) + X_1^2\cos^2\varphi]\sin 2\eta_1 = 0, \\
&2(Y_1^2 - Z_1^2)\sin\beta\cos\beta\sin\varphi\cos 2\eta_1 \\
&\quad + [Y_1^2\sin^2\varphi(1-\sin^2\beta) - Y_1^2\sin^2\beta \\
&\qquad + Z_1^2(\sin^2\beta\sin^2\varphi - 1 + \sin^2\beta) + X_1^2\cos^2\varphi]\sin 2\eta_1 = 0,
\end{aligned}$$

et, en remplaçant l'unité par $\sin^2\varphi + \cos^2\varphi$ dans le terme en Z_1^2,

$$\begin{aligned}
&(Y_1^2 - Z_1^2)\sin 2\beta\sin\varphi \\
&\quad + \{(Y_1^2 - Z_1^2)[\sin^2\varphi - (1+\sin^2\varphi)\sin^2\beta] \\
&\qquad - (Z_1^2 - X_1^2)\cos^2\varphi\}\sin 2\eta_1 = 0.
\end{aligned}$$

Finalement

$$\tang 2\eta_1 = \frac{(Y_1^2 - Z_1^2)\sin 2\beta\sin\varphi}{(Z_1^2 - X_1^2)\cos^2\varphi - (Y_1^2 - Z_1^2)[\sin^2\varphi + (1+\sin^2\varphi)\sin^2\beta]},$$

c'est-à-dire, si l'on se reporte aux notations précédemment employées,

$$\tang 2\eta_1 = \frac{n\sin 2\beta\sin\varphi}{m\cos^2\varphi - n[\sin^2\varphi - (1+\sin^2\varphi)\sin^2\beta]},$$

et l'on a toujours $m > n$.

On voit que, pour $\beta = 0$, $\tang 2\eta_1$ est toujours nul, sauf pour la valeur particulière φ_1 donnée par la relation $\tang^2\varphi_1 = \frac{m}{n}$; car alors le dénominateur s'annule et η_1 devient indéterminé. On se rappelle que cette valeur φ_1 correspond au point neutre.

Pour les valeurs de φ inférieures à φ_1, $\eta_1 = 0$, le plan de polarisation passe par l'axe du faisceau de lumière; pour les valeurs de φ supérieures à φ_1, $2\eta_1 = \pi$, le plan de polarisation a tourné de 90°.

Pour $\beta = 90°$ le dénominateur ne peut s'annuler; le plan de polarisation passe toujours par l'axe du faisceau lumineux.

Pour une valeur donnée de φ, $\operatorname{tang} 2\eta_1$ passe par un maximum quand on fait varier β; on obtiendra la valeur particulière β_1 correspondant à ce maximum en égalant à o la dérivée de $\operatorname{tang} 2\eta_1$, prise par rapport à β; ce qui donne les relations

$$\begin{aligned}
&2\cos 2\beta_1[m\cos^2\varphi - n\sin^2\varphi + n(1+\sin^2\varphi)\sin^2\beta_1] \\
&\qquad - n(1+\sin^2\varphi)\sin 2\beta_1 \times 2\sin\beta_1\cos\beta_1 = 0, \\
&m\cos 2\beta_1\cos^2\varphi - n\sin^2\varphi\cos 2\beta_1 \\
&\quad + n(1+\sin^2\varphi)\sin\beta_1(\sin\beta_1\cos 2\beta_1 - \cos\beta_1\sin 2\beta_1) = 0, \\
&m\cos 2\beta_1\cos^2\varphi - n\sin^2\varphi\cos 2\beta_1 - n(1+\sin^2\varphi)\sin^2\beta_1 = 0, \\
&(m\cos\varphi^2 - n\sin^2\varphi)(\cos^2\beta_1 - \sin^2\beta_1 - n(1+\sin^2\varphi)\sin^2\beta_1 = 0,
\end{aligned}$$

$$\operatorname{tang}^2\beta_1 = \frac{m\cos^2\varphi - n\sin^2\varphi}{m\cos^2\varphi + n}.$$

On peut remarquer que, si l'on suppose φ inférieur à la valeur φ_1 donnée par la relation $\operatorname{tang}^2\varphi_1 = \frac{m}{n}$, β_1 est réel. Partant d'une valeur voisine de 45°, quand φ est très petit, β_1 diminue à mesure que φ augmente. D'ailleurs, η_1 est toujours inférieur à 45°, car la valeur β_2, qui annulerait le dénominateur de $\operatorname{tang} 2\eta_1$, est donnée par la relation

$$m\cos^2\varphi(\cos^2\beta_2 + \sin^2\beta_2) - n(\cos^2\beta_2\sin^2\varphi - \sin^2\beta_2) = 0,$$

$$\operatorname{tang}^2\beta_2 = -\frac{m\cos^2\varphi - n\sin^2\varphi}{m\cos^2\varphi + n\sin^2\varphi},$$

β_2 n'est réel que si φ est supérieur à φ_1.

Dans cette dernière hypothèse, la valeur de $\operatorname{tang} 2\eta_1$, d'abord nulle pour $\beta = 0$, prend des valeurs négatives croissantes en valeur absolue avec β jusqu'à ce qu'on ait $\beta = \beta_2$. A partir de là, le dénominateur de $\operatorname{tang} 2\eta_1$ s'annule en changeant de signe, et $\operatorname{tang} 2\eta_1$ prend des valeurs positives décroissantes, de façon à redevenir nul pour

$\beta = 90°$. En d'autres termes, η_1, d'abord égal à 90°, diminue d'une manière continue à mesure que l'angle β augmente.

On remarque, d'ailleurs, que η_1 est compté positivement quand le plan de polarisation tourne en s'écartant du plan passant par l'axe du faisceau lumineux et la normale au cercle diffusant; ce qui revient à dire que le plan de polarisation tend à se rapprocher du plan du cercle diffusant.

L'expérience confirme les résultats de la théorie. On peut, en effet, en utilisant le dernier dispositif indiqué, laisser à la fente toute sa longueur, se placer dans une direction correspondant à $\varphi = 50°$, enlever le nicol du polarimètre et déterminer sur le cercle S la position à 45° du plan de polarisation pour différentes valeurs de β. Si l'on part de $\beta = 0$, on trouve d'abord que le plan de polarisation dévie quand β augmente; le sens de la déviation est tel, que le plan de polarisation se rapproche du plan diffusant.

Les mesures faites avec de l'eau rendue trouble par le savon donnent les résultats suivants, obtenus avec la lumière rouge :

		η_1	
β.	Lectures.	observé.	calculé.
°	°	°	°
0.....	61	0	0
10.....	52	9	6,7
20.....	49	12	10,7
30.....	48	13	12,2
40.....	49	12	10,9
50.....	53	8	10,4

Eu égard à la faible proportion de lumière polarisée, la détermination du plan de polarisation ne peut se faire avec une grande exactitude; de plus, pour $\beta = 50°$, le

faisceau diffusant est fortement entamé par le tube du polarimètre. Les mesures des proportions de lumière polarisée dans le cas de $\beta = 0$ et pour les valeurs $\varphi = 0$, $\varphi = 30^\circ$ donne, pour le rapport $\frac{m}{n}$, une valeur voisine de 4. Si l'on calcule pour $\frac{m}{n} = 4$ les valeurs de η_1, on obtient les nombres inscrits dans la dernière colonne du Tableau précédent. On peut, vu la difficulté des mesures, considérer l'accord comme suffisant.

Dès lors, il devient possible de calculer la proportion de lumière polarisée correspondant à une direction quelconque. Il suffit, pour cela, de former le rapport $\frac{S^2 - R^2}{R^2 + S^2}$ et d'y remplacer η par la valeur η_1 précédemment calculée.

On obtient ainsi les résultats suivants :

$$\begin{aligned}
S^2 - R^2 &= -Y_1^2 \sin^2\gamma_1 \cos 2(\alpha_1 + \eta) - Z_1^2 \sin^2\gamma_2 \cos 2(\alpha_2 - \eta_1) \\
&\quad - X_1^2 \cos^2\varphi \cos 2\eta \\
&= -Y_1^2 \sin^2\gamma_1 (\cos 2\alpha_1 \cos 2\eta - \sin 2\alpha_1 \sin 2\eta) \\
&\quad - Z_1^2 \sin^2\gamma_2 (\cos 2\alpha_2 \cos 2\eta + \sin 2\alpha_2 \sin 2\eta) \\
&\quad - X_1^2 \cos^2\varphi 2\eta \\
&= [-Y_1^2 \sin^2\gamma_1 (\cos^2\alpha_1 - \sin^2\alpha_1) \\
&\quad - Z_1^2 (\cos^2\alpha_2 - \sin^2\alpha_2) \sin^2\gamma_2 - X_1^2 \cos^2\varphi] \cos 2\eta \\
&\quad + (Y_1^2 \sin^2\gamma_1 \sin 2\alpha_1 - Z_1^2 \sin^2\gamma_2 \sin 2\alpha_2) \sin 2\eta.
\end{aligned}$$

Si l'on remplace α_1, α_2, γ_1 et γ_2 en fonction de β et φ, il vient

$$\begin{aligned}
&[-Y_1^2 (\cos^2\beta \sin^2\varphi - \sin^2\beta) - Z_1^2 (\sin^2\beta \sin^2\varphi - \cos^2\beta) \\
&\quad - X_1^2 \cos^2\varphi] \cos 2\eta + 2(Y_1^2 - Z_1^2) \sin\beta \cos\beta \sin\varphi \sin 2\eta \\
&= \Big\{ -Y_1^2 [\sin^2\varphi - (1 + \sin^2\varphi) \sin^2\beta] \\
&\quad - Z_1^2 (\sin^2\beta \sin^2\varphi - \sin^2\varphi - \cos^2\varphi + \sin^2\beta) \\
&\quad - X_1^2 \cos^2\varphi \Big\} \cos 2\eta + (Y_1^2 - Z_1^2) \sin 2\beta \sin\varphi \sin 2\eta \\
&= \Big\{ (Z_1^2 - X_1^2) \cos^2\varphi \\
&\quad - (Y_1^2 - Z_1^2) [\sin^2\varphi - (1 + \sin^2\varphi) \sin^2\beta] \Big\} \cos 2\eta \\
&\quad + (Y_1^2 - Z_1^2) \sin 2\beta \sin\varphi \sin 2\eta;
\end{aligned}$$

or, on a

$$\sin 2\eta_1 = \frac{(Y_1^2 - Z_1^2)\sin 2\beta \sin\varphi}{\sqrt{\left\{\begin{array}{l}[(Z_1^2 - X_1^2)\cos^2\varphi - (Y_1^2 - Z_1^2)[\sin^2\varphi - (1+\sin^2\varphi)\sin^2\beta]]^2 \\ +(Y_1^2 - Z_1^2)^2 \sin^2 2\beta \sin^2\varphi\end{array}\right\}}},$$

$$\cos 2\eta_1 = \frac{(Z_1^2 - X_1^2)\cos^2\varphi + (Y_1^2 - Z_1^2)[\sin^2\varphi - (1+\sin^2\varphi)\sin^2\beta]}{\sqrt{\left\{\begin{array}{l}[(Z_1^2 - X_1^2)\cos^2\varphi - (Y_1^2 - Z_1^2)[\sin^2\varphi - (1+\sin^2\varphi)]\sin^2\beta]^2 \\ +(Y_1^2 - Z_1^2)^2 \sin^2 2\beta \sin^2\varphi\end{array}\right\}}}.$$

Substituant ces valeurs, on obtient

$$S^2 - R^2 = \sqrt{\left\{\begin{array}{l}[(Z_1^2 - X_1^2)\cos^2\varphi + (Y_1^2 - Z_1^2)[\sin^2\varphi - (1+\sin^2\varphi)\sin^2\beta]]^2 \\ +(Y_1^2 - Z_1^2)^2 \sin^2 2\beta \sin^2\varphi\end{array}\right\}}.$$

On aura aussi

$$\begin{aligned}
R^2 + S^2 &= Y_1^2 \sin^2\gamma_1 + Z_1^2 \sin^2\gamma_2 + X_1^2 \cos^2\varphi \\
&= Y_1^2(\cos^2\alpha_1 + \sin^2\alpha_1)\sin^2\gamma_1 \\
&\quad + Z_1^2(\cos^2\alpha_2 + \sin^2\alpha_2)\sin^2\gamma_2 + X_1^2\cos^2\varphi \\
&= Y_1^2(\cos^2\beta\sin^2\varphi + \sin^2\beta) \\
&\quad + Z_1^2(\sin^2\beta\sin^2\varphi + \cos^2\beta) + X_1^2\cos^2\varphi \\
&= Y_1^2[\sin^2\varphi(1-\sin^2\beta) + \sin^2\beta] \\
&\quad + Z_1^2[\sin^2\beta\sin^2\varphi + (1-\sin^2\beta)(\sin^2\varphi + \cos^2\varphi)] \\
&\quad + X_1^2\cos^2\varphi \\
&= Y_1^2(\sin^2\varphi + \sin^2\beta\cos^2\varphi) \\
&\quad + Z_1^2(2 - \cos^2\varphi - \sin^2\varphi - \sin^2\beta\cos^2\varphi) + X_1^2\cos\varphi \\
&= 2Z_1^2 - (Z_1^2 - X_1^2)\cos^2\varphi \\
&\quad + (Y_1^2 - Z_1^2)(\sin^2\varphi + \sin^2\beta\cos^2\varphi);
\end{aligned}$$

d'où, pour la proportion de lumière polarisée,

$$P = \frac{\sqrt{\left\{\begin{array}{l}[(Z_1^2 - X_1^2)\cos^2\varphi + (Y_1^2 - Z_1^2)][\sin^2\varphi - (1+\sin^2\varphi)\sin^2\beta]^2 \\ +(Y_1^2 - Z_1^2)^2 \sin^2 2\beta \sin^2\varphi\end{array}\right\}}}{2Z_1^2 - (Z_1^2 - X_1^2)\cos^2\varphi + (Y_1^2 - Z_1^2)(\sin^2\varphi + \sin^2\beta\cos^2\varphi)},$$

ou, en se reportant aux notations précédemment employées,

$$P = \frac{\sqrt{[m\cos^2\varphi - n(\sin^2\varphi) - (1+\sin^2\varphi)\sin^2\beta]^2 + m^2\sin^2 2\beta\sin^2\varphi}}{2 - m\cos^2\varphi + n(\sin^2\varphi + \sin^2\beta\cos^2\varphi)}.$$

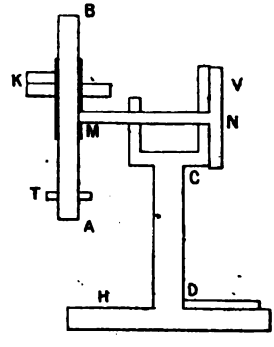
On peut remarquer, sur cette formule, que, pour une valeur donnée de φ, P augmente constamment avec β.

APPLICATION A LA POLARISATION ATMOSPHÉRIQUE.

Je ne m'étendrai pas longuement sur les phénomènes de la polarisation atmosphérique, me proposant de continuer les recherches que j'ai entreprises sur cette question. Toutefois, je crois utile de faire connaître les résultats généraux obtenus et de montrer comment on peut les rattacher aux expériences précédemment décrites.

On peut faire les observations à l'aide d'un photopolarimètre, dont le tube AB (*fig.* 11), monté à la manière

Fig. 11.

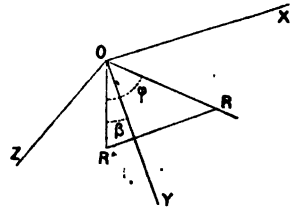


de la lunette d'un théodolite, tourne autour de l'axe MN ; la rotation se mesure sur le cercle V.

La rotation autour de l'axe général CD se repère sur le cercle H. L'appareil, fixé sur un support convenable, peut s'orienter de telle façon que l'axe CD coïncide avec la direction des rayons solaires ; et l'on détermine, sur le cercle H, la position pour laquelle le plan du cercle V est vertical. Le cercle K et le tambour T servent à la mesure de la proportion de lumière polarisée.

Dès lors, représentons (*fig.* 12) par OX la direction des rayons solaires, par OZ l'horizontale normale à OX, et par OY la normale au plan ZOX; nous définirons la ligne de visée OR par l'angle dièdre β que font les plans

Fig. 12.



XOR et XOY; et par l'angle φ, que fait OR avec sa projection OR′ sur le plan des YZ, nous lirons les angles β sur le cercle H, et les angles φ sur le cercle V.

Il est bon, dans les observations, de placer en arrière du nicol oculaire un verre bleu, pour rendre la lumière assez homogène; on pourra même, dans certains cas, remplacer le verre bleu par un verre rouge. On opérera d'ailleurs par un ciel pur.

Les recherches ont d'abord porté sur les proportions de lumière polarisée qu'on observe dans le plan vertical passant par le Soleil, en visant la partie du ciel opposée à cet astre.

Il résulte d'un grand nombre d'observations que, dans ce cas particulier, qui correspond à $\beta = 0$, la proportion de lumière polarisée est suffisamment bien représentée par la formule déjà donnée

$$p_1 = \frac{m\cos^2\varphi - n\sin^2\varphi}{2 - (m\cos^2\varphi - n\sin^2\varphi)}.$$

Je citerai, à titre d'exemple, une observation faite à Clermont le 15 novembre 1892, avec un verre bleu :

	p_1		
φ.	observé.	calculé.	
0°			
0....	0,676	0,674	$m = 0,806.$
10....	0,628	0,636	$n = 0,12.$
20....	0,515	0,534	
30....	0,416	0,402	
40....	0,259	0,267	
50....	0,151	0,151	
60....	0,061	0,058	

Une observation faite au Puy-de-Dôme le 29 avril 1892, avec un verre bleu, donne de même :

	p_1		
φ.	observé.	calculé.	
0°			
0....	0,614	0,611	$m = 0,758.$
10....	0,580	0,574	$n = 0,22.$
20....	0,470	0,474	
30....	0,337	0,345	
40....	0,225	0,215	

Les résultats demeurent analogues quand on vise la partie du ciel voisine du Soleil; mais la proportion de lumière polarisée diminue plus rapidement, comme le montrent les observations faites à Clermont le 11 février 1891, sans verre coloré interposé.

Partie du ciel voisine du Soleil.

	p_1		
φ.	observé.	calculé.	
0°			
0....	0,423	0,423	$m = 0,594.$
10....	0,383	0,397	$n = 0,24.$
20....	0,317	0,321	
30....	0,242	0,238	
40....	0,139	0,142	
50....	0,052	0,050	

Partie du ciel opposée au Soleil.

	p_1		
φ.	observé.	calculé.	
0°	0,423	0,423	$m = 0,594$.
10....	0,399	0,399	$n = 0,16$.
20....	0,334	0,339	
30....	0,242	0,253	
40....	0,156	0,164	
50....	0,087	0,082	

On constate également que les constantes m et n varient quand on opère avec un verre bleu, puis ensuite avec un verre rouge. On peut citer, à titre d'exemple, les observations suivantes :

Clermont, 29 mars 1893 :

Verre bleu.

	p_1.		
φ.	observé.	calculé.	
0°	0,599	0,598	$m = 0,747$.
10....	0,568	0,566	$n = 0,15$.
20....	0,479	0,474	
40....	0,236	0,233	
50....	0,117	0,124	

Verre rouge.

	p_1.		
φ.	observé.	calculé.	
0°	0,586	0,586	$m = 0,739$.
10....	0,559	0,554	$n = 0,12$.
20....	0,479	0,470	
30....	0,348	0,355	
40....	0,243	0,237	
50....	0,131	0,133	

Puy-de-Dôme, 8 avril 1893 :

Verre bleu.

	p_1		
φ.	observé.	calculé.	
0°			
0....	0,539	0,538	$m = 0,699.$
10....	0,521	0,510	$n = 0,11.$
20....	0,438	0,433	
30....	0,327	0,331	
40....	0,226	0,226	
50....	0,129	0,129	

Verre rouge.

	p_1		
φ.	observé.	calculé.	
0°			
0....	0,542	0,543	$m = 0,703.$
10....	0,500	0,514	$n = 0,10.$
20....	0,446	0,438	
30....	0,327	0,335	
40....	0,230	0,228	
50....	0,131	0,131	

Si l'on détermine la proportion de lumière polarisée dans une direction normale aux rayons solaires, d'abord dans le vertical du Soleil, puis en s'approchant de l'horizon, on constate, par un ciel bien pur, une légère augmentation dans la proportion de lumière polarisée, comme le montrent, par exemple, les observations faites à Clermont le 25 octobre 1893.

$\varphi = 0$, verre bleu.

β.	p.
0°	0,743
40	0,751
60	0,762

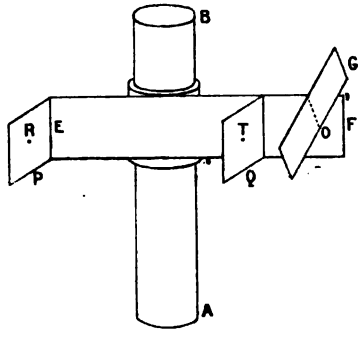
On a trouvé, de même, au Puy-de-Dôme, le 7 juillet 1893 :

$\varphi = 0$, verre bleu.

β.	p.
0°	0°,686
40°	0°,706

On peut aussi chercher la position relative du plan de polarisation et du plan passant par le Soleil et la ligne de visée. On remplace alors le polarimètre par un polariscope de Bravais. On fixe sur le tube AB et perpendiculairement à sa direction (*fig.* 13) une sorte d'alidade EF,

Fig. 13.



portant à l'une de ses extrémités une glace G, mobile autour d'un axe O, perpendiculaire à EF. Deux pièces P et Q, normales à EF, présentent, l'une un repère R, et l'autre un trou très fin T, de telle sorte que, pour une inclinaison convenable de la glace G, on peut, en faisant tourner le tube AB autour de son axe, amener sur le repère R le rayon solaire passant par le trou T, et noter la position sur le cercle K de la figure précédente. Dans ces conditions, le plan passant par l'axe du tube AB et la ligne RT

contient le Soleil. Si l'on se place d'abord dans le cas de $\beta = 0$, c'est-à-dire dans le vertical du Soleil, on peut encore déterminer, sur le cercle K, la position du plan de polarisation qui doit coïncider avec le plan du Soleil. On connaît donc quelle est la différence des lectures sur le cercle K qui correspond au cas où il y a coïncidence entre le plan de polarisation et le plan du Soleil. Donnant alors à β différentes valeurs, on peut savoir si la coïncidence se maintient, et, dans le cas contraire, avoir l'angle du plan de polarisation et du plan du Soleil.

Des observations faites à Clermont le 28 juin 1895 peuvent se résumer dans le Tableau suivant, où les angles indiquent la déviation du plan de polarisation par rapport au plan du Soleil :

β.	$\varphi = 50°$.	$\varphi = 60°$.
°	°	°
5	1	7,7
10	1,5	11,5
15	3,0	12,9
20	4,0	15,8
25	5,3	15,2
30	5,9	17,0
35	6,3	20,2
40	6,2	18,2
45	6,0	15,0
50	5,8	11,7
55	5,3	
60	4,5	

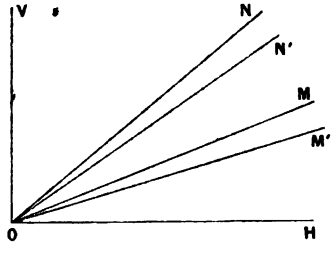
La déviation a lieu dans un sens tel que le plan de polarisation tend à se rapprocher de l'horizon. De plus, on voit que cette déviation passe par un maximum quand l'angle β croît d'une manière continue. La valeur de la déviation, toutes choses égales d'ailleurs, croît avec l'angle φ.

L'ensemble de ces mesures, ainsi que l'existence bien connue des points neutres, tend à prouver que les phéno-

mènes de la polarisation atmosphérique sont les mêmes que ceux présentés par un cercle diffusant d'un milieu trouble. Le plan du cercle passerait par la direction des rayons solaires et l'horizontale normale à cette direction. En d'autres termes, la lumière reçue dans le polarimètre peut être considérée comme due à trois vibrations principales qui, rangées par intensités croissantes, se présenteraient dans l'ordre suivant : 1° une vibration dirigée suivant les rayons solaires; 2° une vibration horizontale perpendiculaire au rayon solaire; 3° une vibration normale au rayon solaire et située dans le plan vertical du Soleil.

On pourrait, je crois, trouver une explication de ce fait en remarquant que les particules diffusantes sont plus nombreuses dans les parties inférieures de l'atmosphère que dans les parties supérieures. Si l'on considère, en effet, une particule diffusante O, située à une petite hauteur, l'action exercée sur elle par les autres particules contenues à l'intérieur d'un cône MOM′, d'ouverture an-

Fig. 14.



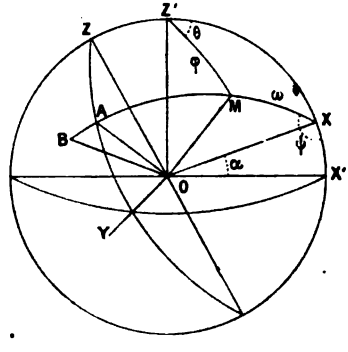
gulaire très petite, peut, comme on l'a vu précédemment, être remplacée par celle d'un certain nombre de particules fictives réparties sur la surface découpée, dans la sphère de rayon unité ayant pour centre le point O (*fig.* 14), par le cône MOM′. Il en serait de même pour l'action des particules diffusantes contenues à l'intérieur d'un cône

NON′, de même ouverture angulaire que le précédent. Mais, comme le nombre de particules diffusantes contenues dans le cône MOM′, dont l'axe est voisin de l'horizon, est supérieur au nombre de particules diffusantes contenues dans le cône NON′, dont l'axe se rapproche de la verticale, il faut admettre que le nombre de particules fictives, par unité de surface de la sphère, est plus grand pour la portion découpée par le cône MOM′ que pour la portion découpée par le cône NON′.

On peut admettre que le nombre des particules fictives, par unité de surface, est identique pour tous les points de la surface de la sphère compris dans une mince couche horizontale, mais que ce nombre croît à mesure que diminue la hauteur de la couche considérée. On est alors conduit à généraliser de la manière suivante les calculs de M. Soret :

Soit une particule O située au centre d'une demi-sphère

Fig. 15.



de rayon unité; désignons par OX la direction des rayons solaires faisant un angle α avec l'horizontale OX′; menons, dans le plan Z′OX, OZ normale à OX et considérons la direction OY normale au plan ZOX. Il nous faudra chercher les composantes des vibrations suivant les trois directions principales OX, OY, OZ.

Cherchons d'abord l'action exercée, sur le point O, par une particule fictive M, dont nous définirons la position par l'angle dièdre $MOXX' = \psi$, et l'angle plan $MOX = \omega$.

Le mouvement de M dû à l'action solaire peut être considéré comme formé de deux vibrations, l'une d'amplitude V_1, située dans le plan MOX et parallèle à OA, intersection de ce plan avec le plan ZOY, normal à OX; l'autre d'amplitude $V_2 = V_1$ et normale au plan MOX. La première se décomposera en deux vibrations, l'une, d'amplitude $V_1 \cos\omega$, dirigée suivant OB, perpendiculaire à OM menée dans le plan MOX; l'autre, d'amplitude $V_1 \sin\omega$, dirigée suivant OM et ne produisant pas d'effet. La composante $OB = V_1 \cos\omega$ pourra se décomposer en deux autres, l'une $OA = V_1 \cos^2\omega$, l'autre $V_1 \sin\omega \cos\omega$, dirigée suivant OX. On projettera ensuite OA suivant OY et OZ, et l'on aura pour amplitudes les valeurs suivantes :

Suivant OX	$V_1 \sin\omega \cos\omega$,
Suivant OY	$V_1 \cos^2\omega \sin\psi$,
Suivant OZ	$V_1 \cos^2\omega \cos\psi$.

La vibration V_2 ne donnera point de composante suivant OX et les amplitudes seront :

Suivant OY	$V_2 \cos\psi$,
Suivant OZ	$V_2 \sin\psi$.

Les intensités des composantes principales de la vibration émanée de M et agissant sur O seront dès lors :

Composante OX	$V_1^2 \sin^2\omega \cos^2\omega$,
Composante OY	$V_1^2 \cos^4\omega \sin^2\psi + V_2 \cos^2\psi$,
Composante OZ	$V_1^2 \cos^4\omega \cos^2\psi + V^2 \sin^2\psi$.

D'ailleurs, si l'on considère le point M comme centre d'un élément de surface $\sin\varphi \, d\varphi \, d\theta$, θ représentant l'angle dièdre XOZ'M, et φ l'angle plan Z'OM, on pourra poser

$V_1^2 = V_2^2 = K \sin\varphi \, d\varphi \, d\theta$. La quantité K, d'après les hypothèses admises, sera constante quand φ demeurera constant et augmentera en même temps que cet angle.

Il devient dès lors facile de calculer l'action exercée sur le point O par la zone élémentaire horizontale comprise entre les angles φ et $\varphi + d\varphi$.

Cette action aura pour composantes principales

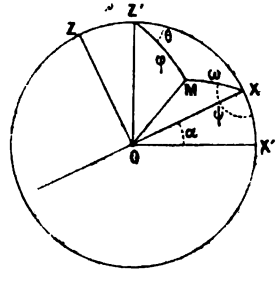
$$X_1 = K \sin\varphi \, d\varphi \int_0^{2\pi} \sin^2\omega \cos^2\omega \, d\theta.$$

$$Y_1 = K \sin\varphi \, d\varphi \int_0^{2\pi} (\cos^4\omega \sin^2\psi + \cos^2\psi) \, d\theta.$$

$$Z_1 = K \sin\varphi \, d\varphi \int_0^{2\pi} (\cos^4\omega \cos^2\psi + \sin^2\psi) \, d\theta.$$

Les angles ω et φ sont reliés à θ par les équations sui-

Fig. 16.



vantes, obtenues par la considération du triangle sphérique MZ'X (*fig.* 16) :

$$\cos\omega = \cos\varphi \sin\alpha + \sin\varphi \cos\alpha \cos\theta,$$

$$\frac{\sin\omega}{\sin\theta} = \frac{\sin\varphi}{\sin\psi} \qquad \text{ou} \qquad \sin\omega \sin\psi = \sin\varphi \sin\theta.$$

On peut dès lors remplacer ω et ψ en fonction de φ et de θ et effectuer les intégrations.

Il vient, toutes réductions faites,

$$X_1 = \left\{ \begin{array}{l} 2\pi\cos^2\varphi\sin^2\alpha + \pi\sin^2\varphi\cos^2\alpha - 2\pi\cos^4\varphi\sin^4\alpha \\ \quad - 6\pi\sin^2\varphi\cos^2\varphi\sin^2\alpha\cos^2\alpha - \dfrac{3\pi}{4}\sin^4\varphi\cos^4\alpha \end{array} \right\} K\sin\varphi\, d\varphi,$$

$$Y_1 = \left\{ 2\pi - \pi\sin^2\varphi - \pi\sin^2\varphi\cos^2\varphi\sin^2\alpha - \frac{\pi}{4}\sin^4\varphi\cos^2\alpha \right\} K\sin\varphi\, d\varphi,$$

$$Z_1 = \left\{ \begin{array}{l} 2\pi\cos^4\varphi\sin^4\alpha + 6\pi\sin^2\alpha\cos^2\alpha\sin^2\varphi\cos^2\varphi + \dfrac{3\pi}{4}\sin^4\varphi\cos^4\alpha \\ \quad + \pi\sin^2\varphi + \pi\sin^2\varphi\cos^2\varphi\sin^2\alpha + \dfrac{\pi}{4}\sin^4\varphi\cos^2\alpha \end{array} \right\} K\sin\varphi\, d\varphi.$$

Portons notre attention sur la différence $Z_1 - Y_1$, dont la valeur est égale à

$$\left\{ \begin{array}{l} 2\pi\cos^4\varphi\sin^4\alpha + 6\pi\sin^2\alpha\cos^2\alpha\sin^2\varphi\cos^2\varphi + \dfrac{3}{4}\sin^4\cos^4\alpha \\ \quad - 2\pi + 2\pi\sin^2\varphi + 2\pi\sin^2\varphi\cos^2\varphi\sin^2\alpha + \dfrac{\pi}{2}\sin^4\pi\cos^2\alpha \end{array} \right\} K\sin\varphi\, d\varphi.$$

Pour $\varphi = 0$, la parenthèse se réduit à $2\pi\sin^4\alpha - 2\pi$, quantité négative; ainsi, pour des valeurs très petites de φ, on a $Z_1 < Y_1$. D'autre part, pour $\varphi = 90°$, cette même parenthèse prend la valeur $\frac{3}{4}\pi\cos^4\alpha + \frac{\pi}{2}\cos^2\alpha$, quantité positive; dès lors on a $Z > Y$.

On verrait d'ailleurs facilement que la dérivée par rapport à φ de cette parenthèse, abstraction faite d'un facteur $\sin\varphi\cos\varphi$, est égale à

$$15\sin^2\alpha(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi) + 5(\sin^2\alpha\cos^2\varphi + \sin^2\varphi) + 4,$$

quantité positive pour des valeurs de φ inférieures à 45°, et s'annulant pour la valeur φ_1 donnée par l'équation

$$\begin{array}{l} 15\sin^2\alpha(\cos^2\varphi_1 - \sin^2\varphi_1) \\ \quad + 5(\sin^2\alpha\cos^2\varphi_1 + \sin^2\varphi_1) + 4(\sin^2\varphi_1 + \cos^2\varphi_1) = 0, \end{array}$$

ou

$$\operatorname{tang}^2\varphi_1 = \frac{20\sin^2\alpha + 4}{15\sin^2\alpha - 9}.$$

φ_1 n'est réel que si α est supérieur à 40°30′. Dans ce cas, la différence $Z_1 - Y_1$, d'abord négative, croît avec φ jusqu'à ce qu'on ait $\varphi = \varphi_1$, puis décroît entre φ_1 et 90°, mais reste positive pour $\varphi = 90°$. Dans le cas où φ_1 est imaginaire, la différence $Z_1 - Y_1$, d'abord négative pour $\varphi = 0$, croît constamment avec φ et prend une valeur positive quand φ est voisin de 90°. Ainsi, dans tous les cas, quand φ augmente, Z_1 croît plus vite que Y_1.

Si l'on suppose K indépendant de φ, c'est-à-dire une atmosphère homogène, on peut avoir l'action de la demi-sphère sur le point O, en intégrant par rapport à φ; et l'on obtiendra nécessairement les formules de M. Soret, c'est-à-dire qu'en désignant par X_2, Y_2, Z_2 les composantes principales de l'action totale en O, il viendra

$$X^2 = 2\pi K \times \frac{2}{15},$$

$$Y_2 = Z_2 = 2\pi K \times \frac{3}{5}.$$

Mais, si K augmente avec φ, comme Z_1 croît plus vite que Y_1, la valeur de Z_2 sera forcément supérieure à Y_2.

On conçoit dès lors que le même fait peut se produire pour les particules diffusantes situées à une petite hauteur dans l'atmosphère, car elles se trouvent dans des conditions analogues à celles que suppose le calcul précédent. Comme ce sont ces particules qui agissent le plus fortement sur le polarimètre, on devra pouvoir, tout au moins dans une première approximation, représenter l'ensemble des observations par les formules générales qui supposent une différence entre les trois composantes principales du mouvement.

Il est évident que les conditions réelles sont plus compliquées que ne le suppose la théorie qu'on vient de présenter; ainsi, par exemple, la lumière diffusée par la partie de l'atmosphère située du côté du Soleil est certai-

nement plus intense que la lumière diffusée par la portion du ciel opposée à cet astre. Dès lors, si, se plaçant dans le vertical du Soleil, on mesure la proportion de lumière polarisée en visant dans deux directions symétriques par rapport à la normale au rayon solaire, on devra trouver plus de lumière polarisée dans la partie du ciel opposée au Soleil que dans la partie voisine de cet astre. C'est bien ce qu'indique l'observation.

Les phénomènes demandent d'ailleurs de nouvelles études de détail que je me propose de poursuivre quand les conditions météorologiques seront convenables.

DE L'INFLUENCE DE L'AIMANTATION SUR LES PHÉNOMÈNES THERMO-ÉLECTRIQUES;

PAR M. L. HOULLEVIGUE.

INTRODUCTION HISTORIQUE.

La question de savoir si l'aimantation peut modifier les phénomènes électriques, produits dans les milieux magnétiques, s'est posée à l'esprit de tous les physiciens; on trouvera, dans le *Traité d'Électricité* de Wiedemann (1), le résumé des premières tentatives, aussi nombreuses que vaines, faites pour la résoudre.

Les premiers résultats incontestables sont dus à Sir W. Thomson, et datent de 1856. Depuis cette époque, les faits acquis ne permettent plus de douter que les propriétés électriques des corps ne soient modifiées par l'aimantation; mais la nature, les lois, et souvent même le

(1) G. WIEDEMANN, *Die Lehre von Galvanismus*, 2e édition, t. II, p. 775.

sens de cette action sont encore inconnus. Toutefois, essayons d'indiquer rapidement les principaux résultats obtenus.

Ils se rapportent à trois sujets différents :

1° Modification de la résistance électrique. L'aimantation longitudinale détermine dans le fer doux et l'acier doux une augmentation de résistance, dans l'acier trempé une diminution.

2° Influence du magnétisme sur les réactions chimiques et sur la force électromotrice des piles hydro-électriques. Cette partie du sujet est la seule dont la théorie ait pu encore être abordée; ébauchée par Gross et M. P. Janet, elle a été complétée par M. P. Duhem, et en partie vérifiée par les expériences de MM. Remsen, Rowland et Bell, Squier et Hurmuzescu.

La conclusion de ces physiciens est que le fer aimanté est moins fortement attaqué par les acides que le fer neutre; autrement dit, que l'aimantation diminue la force électromotrice d'une pile hydro-électrique, si la substance magnétique forme l'électrode négative, et l'augmente si elle forme l'électrode positive.

3° Influence du magnétisme sur les phénomènes thermo-électriques. C'est à ce dernier sujet que se rapporte mon travail, et c'est le seul que je crois devoir développer au point de vue historique. Les physiciens qui s'en sont occupés sont d'ailleurs fort peu nombreux, au moins à ma connaissance; ce sont Sir W. Thomson, Strouhal et Barus, Trowbridge et Penrose, Grimaldi, Chassagny.

Les résultats obtenus par Sir W. Thomson sont consignés dans la troisième Partie de son célèbre Mémoire *On the Electrodynamic qualities of metals*. Le grand physicien anglais détermine le sens des courants thermo-électriques qui peuvent se produire entre deux parties d'un même métal inégalement ou différemment aimantées. Parmi les nombreuses expériences qu'il indique, je cite-

rai seulement celles qui peuvent être comparées à mes propres déterminations.

a. Le courant thermo-électrique passe, à travers la partie chauffée, du fer neutre au fer aimanté longitudinalement. Pour le démontrer, Sir W. Thomson prend une petite bobine pouvant glisser sur un fil de fer dont les deux extrémités sont reliées à un galvanomètre; la bobine est parcourue par un courant qui aimante le fil de fer, tandis qu'on chauffe celui-ci avec une lampe à alcool; il se produit un courant dans le sens que nous venons d'indiquer.

b. Il se produit un courant thermo-électrique, à travers la partie chauffée, du fer aimanté transversalement au fer doux. Pour manifester cet effet, Sir W. Thomson emploie une lame de fer enroulée en spirale et reliée à un galvanomètre. Il la soumet à l'action de deux gros barreaux aimantés ou d'un électro-aimant, de façon à l'aimanter transversalement; en même temps, toutes les spires d'un même côté sont chauffées, tandis que les autres sont refroidies. Il se produit un courant dans le sens indiqué (1).

c. Il se produit un courant du fer aimanté transversalement au fer aimanté longitudinalement à travers la partie chaude. Ce fait, conséquence des deux précédents, est démontré par une expérience directe, d'un dispositif très compliqué, et que je crois inutile de décrire.

d. Il se produit un courant, à travers la partie chauffée, de l'acier doux à l'acier aimanté longitudinalement. Pour le montrer, on forme une pile avec 38 bouts de fil de cuivre et 39 bouts de fil d'acier, ceux-ci aimantés à un bout seulement; le tout est placé sur une monture en bois et relié à un galvanomètre; on chauffe en même temps les

(1) Ces deux résultats sont énoncés, mais en sens contraire, dans le résumé du Mémoire de Sir W. Thomson publié dans les *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LIV, p. 115; 1858.

points correspondants des fils d'acier par immersion dans un bain d'huile, et il se produit aussitôt un courant dans le sens indiqué.

Toutes ces expériences, et celles que Sir W. Thomson a effectuées sur le nickel et le cobalt, sont purement qualitatives.

Il en est autrement des résultats obtenus par Strouhal et Barus; ces physiciens mesurent la variation de force électromotrice éprouvée par une pile thermo-électrique fer-cuivre lorsqu'on l'aimante longitudinalement. La pile, longue de 400^{mm}, est placée suivant l'axe d'une bobine magnétisante ayant 223^{mm} de long; le champ produit par la spire dans le voisinage des soudures était de 35 C.G.S., mais il n'avait évidemment pas la même valeur dans les autres points du fil de fer, ce qui est un inconvénient de cette disposition expérimentale. L'une des soudures était placée dans du pétrole froid, l'autre était chauffée, soit dans un bain de pétrole pour les températures inférieures à 100°, soit dans la vapeur d'eau, ou la vapeur d'aniline, ou le plomb fondu. La force électromotrice de la pile thermo-électrique était mesurée par compensation avec une dérivation prise sur un daniell, la spirale magnétisante étant ou non parcourue par le courant. Strouhal et Barus trouvèrent ainsi que l'aimantation longitudinale a pour effet d'augmenter la force électromotrice d'une pile cuivre-fer. J'aurai l'occasion d'utiliser, dans le courant de cette étude, les résultats numériques de leurs expériences.

Je ne fais que citer en passant les expériences de Trowbridge et Penrose, qui n'ont obtenu que des résultats négatifs en essayant de manifester l'influence du magnétisme sur l'effet Thomson dans le fer; je passe également assez vite sur les expériences de Grimaldi; ce physicien a opéré sur un couple bismuth-cuivre dont une soudure était à 0° et l'autre à la température ambiante; il a trouvé

que la force électromotrice diminuait par aimantation quand on employait le bismuth commercial, augmentait, au contraire, avec le bismuth pur. Pour une pile donnée, les résultats changent de grandeur, sans changer de sens, avec son orientation par rapport au champ magnétique; mais ils changent tellement avec la nature chimique et la structure physique de l'échantillon employé, qu'il est impossible de tirer aucune relation générale des nombres donnés par M. Grimaldi.

Il n'en est pas de même des déterminations de M. Chassagny, qui paraissent échapper à toute critique. M. Chassagny détermine, comme Strouhal et Barus, l'influence de l'aimantation longitudinale sur la force électromotrice du couple fer-cuivre; mais, au lieu d'opérer dans un champ fixe et à des températures variables, il maintient toujours les soudures du couple à 0° et 100°, et fait varier le champ magnétique; celui-ci est déterminé par une spirale magnétisante ayant environ 50^{cm} de longueur, et dans laquelle sont complètement placées la pile thermo-électrique et les enceintes qui entourent les soudures.

Voici, du reste, la conclusion du travail de M. Chassagny :

« L'aimantation longitudinale détermine toujours une *augmentation* de force électromotrice du couple fer-cuivre; cette augmentation est indépendante du sens de l'aimantation. Pour des champs croissants, y (l'augmentation de force électromotrice), d'abord proportionnel à l'intensité du champ, atteint, pour un champ de 55, un maximum qui est de 6,1 microvolts, et décroît ensuite lentement. Sa valeur est de 3,2 microv. pour un champ de 200...; cinq séries d'expériences ont donné des résultats entièrement concordants, la différence des déterminations analogues restant au-dessous de 0,3 microv. A ce degré de précision, en portant en abscisses les valeurs du champ, en ordonnées les valeurs de y, celles-ci peuvent se repré-

senter par une parabole d'axe incliné, que les nombres donnés plus haut suffisent d'ailleurs à déterminer. »

Les résultats que nous venons d'analyser, quelque intéressants qu'ils soient, sont isolés et sans lien; mon but, en entreprenant la présente étude, a été d'obtenir un ensemble de résultats capable de fournir la loi empirique du phénomène pour les deux principaux corps magnétiques, le fer et l'acier, en attendant que le phénomène lui-même puisse être rattaché aux théories et aux lois générales de l'électricité et du magnétisme.

CHAPITRE I.

RELATIONS ENTRE LES PHÉNOMÈNES THERMO-ÉLECTRIQUES ET LEURS MODIFICATIONS PRODUITES PAR L'AIMANTATION.

§ I. Dans un circuit métallique hétérogène à température non uniforme, il y a lieu de considérer :

Des différences de potentiel;

La force électromotrice;

Des dégagements de chaleur aux soudures, ou effets Peltier;

Des dégagements de chaleur en dehors des soudures, ou effets Thomson.

Le but du présent travail est de rechercher comment ces grandeurs sont modifiées par l'action d'un champ magnétique dans un circuit contenant du fer doux ou de l'acier doux (c'est-à-dire non trempé).

Mais il existe entre elles des relations nécessaires; notre but, dans ce premier Chapitre, est d'en rappeler et d'en préciser le sens, et d'en déduire les relations qui existent entre les variations de potentiel, de force électromotrice, d'effets Peltier et d'effets Thomson, produites par aimantation; nous établirons ainsi, dès l'abord, un lien théo-

rique entre les différentes recherches expérimentales qui seront décrites dans les Chapitres suivants.

§ II. Auparavant, commençons par préciser la signification que nous attacherons, dans ce qui va suivre, à certains termes et à certains signes que les physiciens n'emploient pas toujours dans le même sens :

1° Nous désignerons par $V_t(AB)$ la différence de potentiel qui existe *à l'état statique* entre les deux conducteurs A et B, à $t°$, c'est-à-dire le potentiel de B, moins celui de A.

2° Nous appellerons *force électromotrice* d'une pile thermo-électrique formée de deux métaux A et B la différence de potentiel, prise sur le métal A, que présentent à circuit ouvert les deux pôles de la pile, c'est-à-dire le potentiel du pôle le plus rapproché de la soudure chaude, moins le potentiel du pôle le plus rapproché de la soudure froide; elle est aussi égale au produit RI de la résistance par l'intensité comptée positivement du métal B vers le métal A, à travers la soudure chaude. Nous la désignerons par $E_t^T(AB)$; ainsi, pour une pile fer-cuivre, $E_0^{100}(CF)$ est négatif et égal à $-E_0^{100}(FC)$.

§ III. *Relation entre la force électromotrice et les différences de potentiel.* — La relation entre la force électromotrice d'une pile thermo-électrique et les différences de potentiel qui existent, *à circuit ouvert,* entre les soudures

$$E_t^T(AB) = V_t(AB) + V_T(BA), \tag{1}$$

a été souvent donnée, dans un aperçu simplifié des phénomènes, comme une conséquence du principe de Volta (1); on sait que rien n'est moins évident que cette relation, étant donnée l'existence des différences continues de potentiel qui caractérisent l'effet Thomson; elle a été également admise *a priori* par Clausius, dans une théorie inac-

(1) Voir MASCART et JOUBERT, *Électricité et Magnétisme*, t. I, p. 302.

ceptable, puisqu'elle est contradictoire avec l'existence du point d'inversion.

Il se trouve cependant que cette relation est exacte, comme l'a démontré M. Duhem (¹) : La force électromotrice d'une pile thermo-électrique est égale à la somme des différences de niveau potentiel correspondant aux diverses soudures de la chaîne.

De la relation (1) on peut déduire deux conséquences :

1° *La variation de force électromotrice d'un couple thermo-électrique par aimantation ne dépend que de l'élément magnétique du couple.*

Considérons, en effet, un circuit formé par un métal magnétique F, et deux métaux non magnétiques C et Z, placé dans un champ magnétique H uniforme en tous les points du métal F. Si tous les points du circuit sont à une même température T, on a nécessairement

$$V_T(FC) + V_T(CZ) + V_T(ZF) = 0.$$

De même, s'ils sont tous à $t°$,

$$V_t(FC) + V_t(CZ) + V_t(ZF) = 0.$$

En retranchant et tenant compte de la relation (1), on a

$$E_t^T(FZ) = E_t^T(FC) + E_t^T(CZ),$$

relation qui peut être considérée comme une conséquence immédiate de la loi des métaux intermédiaires de Becquerel.

Supposons maintenant que la force électromotrice d'un couple formé de deux métaux non magnétiques est indépendante du champ H (²). Alors, pour une variation du champ de zéro à H, on a

$$dE_t^T(FZ) = dE_t^T(FC).$$

(¹) P. DUHEM, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6ᵉ série, t. XII, p. 433; 1887.

(²) J'ai vérifié approximativement cette proposition sur un couple zinc-cuivre, en me servant d'un dispositif qui sera décrit au Chapitre suivant.

Il suffira donc d'étudier l'influence du magnétisme sur un couple contenant le métal magnétique F, associé à un métal non magnétique, pour savoir comment se comportent tous les couples formés par F.

2° *Différence de potentiel entre un métal neutre et le même métal aimanté.*

Représentons par f le métal neutre et par F le même métal placé dans un champ H. On a, d'après la relation (1),

$$E_t^T(fC) = V_t(fC) + V_T(Cf),$$
$$E_t^T(FC) = V_t(FC) + V_T(CF).$$

D'où

$$V_T(Ff) = V_t(Ff) + [E_t^T(fC) - E_t^T(FC)].$$

Si t est une température fixe, $V_t(Ff)$ est une fonction de H seulement; $E_t^T(fC) - E_t^T(FC)$ une fonction de T et de H qu'on pourra déterminer par expérience. On aura donc

$$(2) \qquad V_T(Ff) = \varphi(H) + [E_t^T(fC) - E_t^T(FC)],$$

$\varphi(H)$ étant une fonction sur laquelle on ne sait rien, si ce n'est qu'elle s'annule pour $H = 0$.

§ IV. *Relations de l'effet Peltier avec la force électromotrice et les différences de potentiel.* — 1. Les physiciens sont aujourd'hui d'accord pour admettre la formule donnée pour la première fois par Sir W. Thomson

$$(3) \qquad \varpi(AB) = \frac{T}{J} \frac{\partial}{\partial T} E_t^T(AB),$$

où ϖ (AB) désigne le dégagement de chaleur (positif ou négatif) produit en une seconde par le courant 1 C.G.S., passant du métal A au métal B maintenus à la température absolue T, et J l'équivalent mécanique de la chaleur.

Toutes les démonstrations qu'on donne de cette formule reposent sur l'application du théorème de Carnot à un cycle convenablement choisi, et c'est là qu'est leur

point douteux, car les cycles employés ne sont pas réversibles, à cause de l'effet Joule et des quantités de chaleur qui se propagent par conductibilité le long du circuit; on peut, il est vrai, rendre le premier effet aussi petit qu'on le veut, à condition d'employer un couple fonctionnant dans des conditions convenables, mais on ne saurait appliquer le même raisonnement au second; aussi, dans les démonstrations données par les auteurs classiques en France, se contente-t-on de le passer sous silence.

Nous croyons qu'il vaut mieux, à l'exemple de Sir W. Thomson et de Maxwell, faire explicitement l'hypothèse qu'on peut raisonner sur les phénomènes réversibles considérés isolément comme s'ils constituaient par eux-mêmes un phénomène complet et indépendant des effets irréversibles, quitte à vérifier expérimentalement les résultats obtenus; or cette vérification a été faite d'une façon satisfaisante et pour un grand nombre de couples par Edlund, Bellati, Battelli et Jahn.

Quant à la formule établie par Lorentz (1)

$$\varpi(AB) = -\frac{T}{J}\frac{\partial}{\partial T} V_T(AB), \tag{4}$$

et qui relie l'effet Peltier aux différences de potentiel, elle repose, il est vrai, sur l'emploi d'un cycle entièrement réversible, mais, en revanche, elle introduit un certain nombre d'hypothèses sur la valeur desquelles on ne peut pas se prononcer, entre autres celles-ci, que la présence de conducteurs électrisés n'a pas d'influence sur la pression d'une masse gazeuse voisine, hypothèse qui paraît être contradictoire avec les expériences de Boltzmann et Quincke. Son exactitude serait donc douteuse si, en vertu

(1) A. Lorentz, Sur l'application aux phénomènes thermo-électriques de la seconde loi de la Théorie mécanique de la chaleur. (*Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XX, 2e livraison, p. 129).

de la relation (1), elle n'était identique à la formule de Thomson.

On a, en effet, en différentiant (1) par rapport à T,

$$\frac{\partial}{\partial T} E_t^T(AB) = \frac{\partial T}{\partial} V_T(BA) = -\frac{\partial}{\partial T} V_T(AB).$$

2. On peut démontrer que la formule (3) de Thomson conserve la même forme, même lorsque le circuit thermoélectrique contient d'autres variations continues de potentiel que celles qui sont dues aux variations de température.

Supposons, par exemple, qu'entre deux points du circuit, distants de dl, existe une force électromotrice dh qui dépende de la différence de température dT et de la différence des champs magnétiques dm aux deux extrémités.

On a donc

$$dh = f(dT, dm),$$

relation qui peut s'écrire, en se limitant aux deux premiers termes du développement,

$$dh = \sigma dT + \lambda dm,$$

σ et λ étant des fonctions de T et de m.

La force électromotrice d'un couple dont les deux soudures sont aux températures absolues T_1 et T_2 est donc

$$E = H_1 - H_2 + \int dh,$$

ou bien

$$(5) \qquad E = H_1 - H_2 + \int_{T_1}^{T_2} \Sigma \sigma dT + \int_{m_1}^{m_2} \Sigma \lambda \, dm,$$

H_1 et H_2 étant les forces électromotrices aux soudures quand le courant passe, qu'il faut se garder de confondre avec les variations de potentiel V_1 et V_2 qui existent à l'état statique, car nous avons vu que l'on a

$$E = V_1 + V_2.$$

Si $T_2 - T_1 = dT$, la relation (5) devient

$$(6) \qquad dE = dH + \Sigma \sigma dT + \int_{m_1}^{m_2} \Sigma \lambda \, dm.$$

Appliquons le théorème de Carnot aux dégagements réversibles de chaleur produits dans le circuit; soit T une température intermédiaire entre T_1 et T_2 :

$$(7) \qquad o = \frac{H_1}{T_1} + \frac{H_2}{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} \sum \frac{\sigma dT}{T} + \int_{m_1}^{m_2} \frac{\Sigma \lambda \, dm}{T},$$

équation qui devient, en posant toujours $T_2 - T_1 = dT$,

$$(8) \qquad o = d\frac{H}{T} + \sum \frac{\sigma dT}{T} + \frac{1}{T} \int_{m_1}^{m_2} \sum \lambda \, dm,$$

ou, en vertu de (6),

$$o = d\frac{H}{T} + \frac{1}{T}(dE - dH),$$

ou enfin

$$H = T \frac{dE}{dT}.$$

L'effet Peltier vaut donc

$$\varpi = \frac{H}{J} = \frac{T}{J} \frac{dE}{dT}.$$

Ce résultat est d'ailleurs conforme à celui que M. Duhem a déjà obtenu par une autre voie (1).

3. La relation (3) permet de relier les variations d'effet Peltier aux variations de force électromotrice thermo-électriques produites par l'aimantation. On a en effet, dans un champ nul,

$$\varpi (AB) = \frac{T}{J} \frac{\partial}{\partial T} E(AB),$$

et dans un champ H

$$\varpi'(AB) = \frac{T}{J} \frac{\partial}{\partial T} E'(AB);$$

(1) P. DUHEM, *Sur l'effet Peltier* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XII, p. 463; 1887.

d'où

$$(9) \qquad \varpi' - \varpi = \frac{T}{J}\frac{\partial}{\partial T}[E'(AB) - E(AB)]$$

ou

$$(9\,bis) \qquad \varpi' - \varpi = \frac{T}{J}\frac{d\gamma}{dT},$$

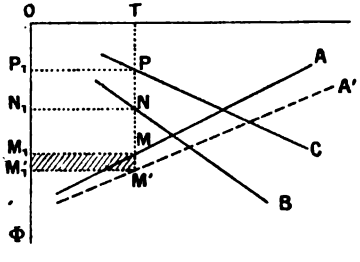
en désignant par γ la variation de force électromotrice d'une pile thermo-électrique formée par les deux métaux A et B, produite par l'action d'un champ H; γ sera déterminé par les expériences du Chapitre suivant.

Si A est un métal magnétique et si B ne l'est pas, les formules (9) et (9 *bis*) donnent la variation d'effet Peltier, non seulement à la soudure AB, mais à la soudure de A avec un métal non magnétique quelconque C, car il est facile de voir qu'on a

$$E'(AB) - E(AB) = E'(AC) - E(AC).$$

Ce résultat, comme les précédents, se retrouve très facilement par la considération des diagrammes thermo-électriques. Soit (*fig.* 1) un semblable diagramme, où les

Fig. 1.



températures sont comptées à partir du zéro absolu. Soient B et C les pouvoirs thermo-électriques de deux métaux non magnétiques, A et A′ ceux d'un même corps magnétique dans le champ zéro et dans le champ H. On a immé-

diatement sur la figure

$$\varpi_T(AB) = \frac{T}{J}\frac{dE}{\partial T} = \frac{1}{J} \times \text{aire } M\,N\,M_1\,N_1,$$

$$\varpi'_T(AB) = \frac{T}{J}\frac{dE'}{dT} = \frac{1}{J} \times \text{aire } M'\,N\,M'_1\,N_1,$$

d'où

$$\varpi' - \varpi = \frac{1}{J} \times \text{aire } M\,M_1\,M'\,M'_1.$$

Mais cette même quantité représente aussi la différence

$$\varpi'_T(AC) - \varpi_T(AC) = \frac{1}{J}\,[\text{aire } M'\,P\,M'_1\,P_1 - \text{aire } M\,P\,M_1\,P_1].$$

§ V. *Effets Thomson.* — Nous aurons à distinguer, dans les expériences qui vont suivre, deux sortes d'effets Thomson : l'un qui est produit par des différences de température entre les différentes tranches d'un même métal magnétique, le champ étant uniforme; l'autre qui est créé par des différences d'aimantation entre les différents points d'un corps magnétique dont la température est uniforme.

1. Le premier de ces effets est défini par la chaleur spécifique d'électricité σ. σ est, pour un métal magnétique, une fonction du champ H qu'il est facile de déterminer.

Considérons, en effet, un couple thermo-électrique formé d'un métal magnétique uni à un métal non magnétique, placé dans un champ uniforme. Soient σ la chaleur spécifique d'électricité pour le premier, σ_1 pour le second. On a

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dH}{dT} + \sigma + \sigma_1,$$

E et H ayant les mêmes significations que dans l'équation (6).

Or,

$$\frac{dH}{dT} = J\frac{d\varpi}{dT} = \frac{dE}{dT} + T\frac{d^2E}{dT^2}.$$

En remplaçant $\frac{dH}{dT}$ par cette valeur, on trouve

$$\sigma + \sigma_1 = -T\frac{d^2E}{dT^2}. \tag{10}$$

Si le métal non magnétique du couple est le plomb, $\sigma_1 = 0$ et l'équation se réduit à

$$\sigma = -T\frac{d^2E}{dT^2},$$

ou bien

$$\sigma = -T\frac{d\Phi}{dT}, \tag{10 bis}$$

Φ étant le pouvoir thermo-électrique du métal considéré, par rapport au plomb, à T°.

On voit donc que, quand l'expérience nous aura donné pour toute température la valeur de E en fonction de H, elle aura défini en même temps la façon dont σ dépend du champ magnétique.

2. Le second effet Thomson peut être pareillement défini à l'aide d'un coefficient λ (le même que nous avons déjà employé en généralisant la formule de Thomson), tel que dh étant la force électromotrice entre deux points à même température, où les champs diffèrent de dH, on ait

$$dh = \lambda\, dH.$$

La chaleur dégagée, en vertu de cet effet, entre les deux points par un courant d'intensité I et dans une seconde, aura donc pour valeur

$$dq = \frac{I}{J}\lambda\, dH.$$

On peut déduire la valeur de ce coefficient λ des mesures de force électromotrice, à condition de considérer les dégagements de chaleur entre deux tranches inégalement aimantées, et abstraction faite de l'effet Joule, comme étant des phénomènes réversibles analogues à l'effet Pel-

tier. Cette manière de voir, que certains physiciens, entre autres M. Budde (1), M. Pellat (2), admettent pour l'effet Thomson proprement dit, c'est-à-dire pour le coefficient que nous avons appelé σ, doit paraître plus vraisemblable encore pour les effets que définit le coefficient λ. On peut même, dans l'hypothèse où les dégagements de chaleur qui nous occupent maintenant sont réversibles, retrouver simplement la formule de Thomson. On n'a qu'à considérer un circuit formé d'un métal magnétique F, dont une partie est placée dans un champ magnétique H_1, et l'autre dans un champ H_2, ce qu'on peut réaliser à l'aide d'écrans magnétiques, et l'on a un système qui se comporte comme s'il était formé par deux métaux différents, où les soudures sont remplacées par les passages d'un champ magnétique à un autre; les quantités de chaleur dégagées aux points de passage par le courant i seront données par $\varpi = \frac{T}{J}\frac{\partial E}{\partial T}$, E étant la force électromotrice d'une semblable pile, ou bien par $\varpi = -\frac{T}{J}\frac{\partial}{\partial T}V_T$, V_T étant la différence de potentiel qui existe, à l'état statique, entre le métal F placé dans le champ H_1 et dans le champ H_2.

Désignons dès lors par f le métal non aimanté, par F le métal placé dans le champ H, et par F_1 le métal placé dans le champ $H + dH$. Nous avons trouvé

$$(2) \qquad V_T(Ff) = \varphi(H) + [E_i^T(fC) - E_i^T(FC)]$$

ou bien

$$(2\,bis) \qquad V_T(Ff) = \varphi(H) + \psi(H, T),$$

ψ étant une fonction qu'on peut déterminer par l'expé-

(1) BUDDE, *Poggendorff's Annalen*, t. CLIII, p. 343; 1874.

(2) « L'effet Thomson n'est autre que l'effet Peltier entre deux parties d'un même métal rendues dissemblables par une inégalité de température. » (PELLAT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIV, p. 83.)

rienoe. De même,

$$V_T(F_1 f) = \varphi(H + dH) + \psi(H + dH, T);$$

d'où

$$V_T(F_1 F) = V_T(F_1 f) - V_T(F f) = \frac{\partial \varphi}{\partial H} dH + \frac{\partial \psi}{\partial H} dH.$$

Le dégagement de chaleur au contact de F et de F_1 sera donc

$$\varpi_T(F_1 F) = -\frac{T}{J} \frac{\partial}{\partial T} V_T(F_1 F),$$

$$\varpi_T(F_1 F) = -\frac{T}{J} \frac{\partial^2 \psi}{\partial H \partial T} dH.$$

Or ce dégagement de chaleur n'est autre que $\frac{\lambda}{J} dH$. On a donc

$$\lambda = -T \frac{\partial^2 \psi}{\partial H \partial T}. \tag{11}$$

Si cette expression donne pour λ une valeur positive, il y a absorption de chaleur lorsque le courant passe du point placé dans un champ H au point où le champ est $H + dH$. La conclusion est renversée si λ est négatif.

Les dégagements de chaleur que nous venons d'étudier étant par hypothèse des phénomènes réversibles, on doit avoir, comme réciproque des conclusions précédentes, les deux propositions suivantes :

Si λ est positif en un point d'un métal magnétique placé dans un circuit, en chauffant ce point, on produit un courant dirigé, à travers la partie chaude, des régions neutres aux régions aimantées.

Si λ est négatif, il se produit un courant dirigé en sens contraire du précédent.

CHAPITRE II.

VARIATIONS DE FORCE ÉLECTROMOTRICE DES ÉLÉMENTS CUIVRE-FER DOUX ET CUIVRE-ACIER DOUX PLACÉS DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE. POUVOIRS THERMO-ÉLECTRIQUES DU FER ET DE L'ACIER.

§ I. Les expériences que j'ai à décrire ici étant analogues à celles de MM. Strouhall et Barus, et Chassagny, j'ai employé à peu près le même dispositif que ces physiciens. Toutefois, mon but étant d'obtenir des champs plus intenses que ceux auxquels ils s'étaient arrêtés, j'ai dû remplacer la bobine magnétisante par un fort électro-aimant, et réduire le plus possible les dimensions de la pile thermo-électrique qui devait être placée entre ses pièces polaires.

Les expériences sur le fer et sur l'acier furent faites avec deux dispositifs un peu différents. Je décrirai avec quelques détails celui qui fut employé pour l'étude du fer, et me contenterai d'indiquer, pour l'autre, en quoi il différait du premier.

A. ÉTUDE DU FER DOUX.

§ II. *Principe de la méthode.* — Un circuit métallique fermé comprend deux piles thermo-électriques fer-cuivre en opposition A et A′, un galvanomètre très sensible G et une force électromotrice e prise en dérivation sur un élément Gouy P (*fig.* 2). A peut être placé dans un champ magnétique H fourni par un électro-aimant EE. Si l'on fait $H = 0$, les deux piles A et A′ ont des forces électromotrices ε et ε' qui s'équilibrent presque exactement; on maintient G au zéro à l'aide de la force électromotrice variable e :

$$\varepsilon - \varepsilon' = e.$$

Si l'on vient à placer A dans le champ H, A′ restant en dehors de ce champ, ε prend une nouvelle valeur ε_1, et il

faut, pour maintenir l'équilibre, donner à e une valeur e_1

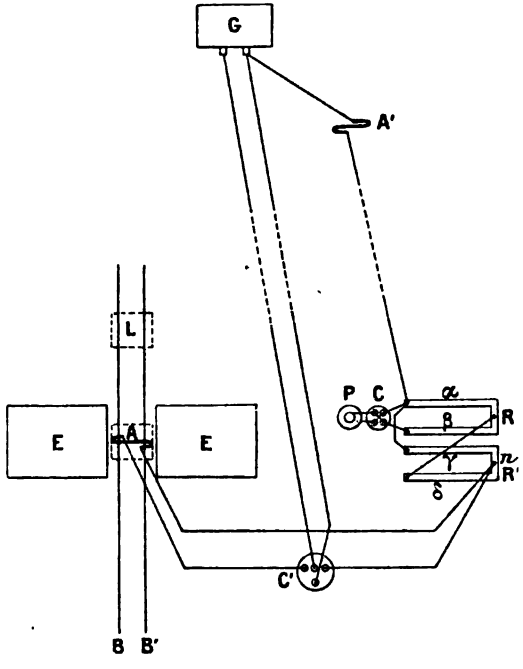
$$\varepsilon_1 - \varepsilon' = e_1;$$

d'où

$$\varepsilon - \varepsilon_1 = e - e_1.$$

On peut donc mesurer la variation de force électromotrice $\varepsilon - \varepsilon_1$.

Fig. 2.



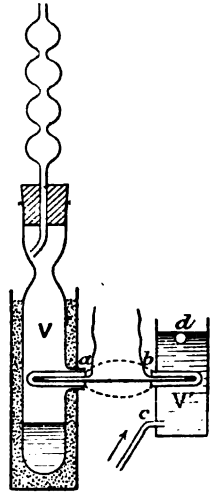
§ III. Examinons maintenant plus en détail les différentes parties de l'appareil.

a. Les deux piles thermo-électriques A et A′ étaient identiques; chacune d'elles était constituée par un fil de fer doux de 10^{cm} de long et $0^{mm},5$ de diamètre, aux deux extrémités duquel étaient soudés deux fils de cuivre de même diamètre. Les soudures avaient été faites en chauffant les deux fils rapprochés l'un de l'autre dans la flamme

du chalumeau oxhydrique jusqu'au moment où l'extrémité du fil de cuivre, en fondant, formait bouton autour du fil de fer. Les fils étaient isolés par de petits tubes de verre qui les recouvraient jusqu'aux soudures.

Le mode de chauffage était également identique pour les deux piles. La soudure chaude était placée dans la vapeur d'eau bouillante; à cet effet, elle pénétrait par une ouverture latérale *a* (*fig.* 3) dans un tube de verre V ayant

Fig. 3.



3^{cm} de diamètre et 20^{cm} de long, terminé à sa partie supérieure par un tube à boules servant à la condensation de la vapeur. Toutefois, la soudure n'était pas immergée directement dans la vapeur; elle était entourée d'un tube en verre, fermé à son entrée par un tampon d'ouate. Le tube V était lui-même entouré d'un vase en terre poreuse, percé suivant une génératrice d'une rainure permettant de laisser passer la tubulure *a*. Avec une petite glissière en clinquant, on fermait la partie supérieure de la rainure, une fois le tube introduit; enfin, l'intervalle libre autour de V était rempli de sable sec, et l'on chauffait par-dessous

à l'aide d'un brûleur Bunsen. Ces dispositions permettaient d'obtenir une température bien constante à l'intérieur de V. La seconde soudure était enfermée, comme la première, dans un dé en verre qui pénétrait à l'intérieur d'un vase en terre poreuse V′ par un trou percé en *b*. Un courant d'eau froide entrait dans V′ par *c* et s'écoulait par un trop-plein *d*.

Pratiquement, il est assez difficile d'obtenir par ce moyen une température bien constante de la soudure froide; j'y suis arrivé cependant en augmentant considérablement la vitesse du courant d'eau, et en choisissant convenablement le moment de l'expérience; j'avais opéré d'abord en mettant de la glace dans V′; mais, ce récipient étant très petit, la glace fondait très vite, et il se formait des cavités dans sa masse; c'est pourquoi je fus obligé de renoncer à cette manière d'opérer.

J'ajouterai qu'on avait pris la précaution d'envelopper d'ouate les parties de la pile placées entre V et V′, et qu'un double écran en clinquant protégeait les parties froides contre le rayonnement des parties chaudes.

Tout l'appareil A, y compris le bec Bunsen, était installé sur un support qui permettait de le déplacer tout d'une pièce. Ce support était placé sur un chariot pouvant glisser sur deux rails en bois B, B′ de $1^{m},50$ de long et perpendiculaires à l'axe de l'électro-aimant. On pouvait ainsi introduire l'appareil tout d'une pièce entre les pôles de celui-ci pour faire une détermination. Sur les mêmes rails pouvait glisser un autre chariot L portant l'appareil destiné à mesurer le champ magnétique, de telle sorte qu'on pût très rapidement les substituer l'un à l'autre et faire la mesure de H aussitôt après la détermination de $\varepsilon - \varepsilon_1$.

b. L'appareil employé à cet effet était celui que M. Leduc a décrit (¹) et qui, dans son principe, n'est autre que

(¹) *Journ. de Phys.*, 2ᵉ série, t. VI; 1887.

le galvanomètre à mercure de M. Lippmann (¹). Cet appareil, que j'ai construit moi-même, m'a donné toujours d'excellents résultats, et je ne crois pas qu'il y ait de méthode plus commode et plus sûre pour la mesure des champs.

Dans sa construction, j'ai suivi à peu près les indications données par M. Leduc. Une mesure importante est celle de l'épaisseur ε de la caisse. Pour en obtenir la valeur avec précision, j'avais commencé par jauger au sphéromètre Perreaux l'épaisseur des lames de verre dont je faisais usage; ces lames étaient limitées par des plans non parallèles. Après avoir découpé les rectangles de verre, je mesurais leur épaisseur aux quatre coins; la caisse une fois faite, je mesurais son épaisseur extérieure prise aux quatre sommets. C'est de ces nombres que j'ai déduit l'épaisseur moyenne $\varepsilon = 0^{mm},486$. Je l'ai vérifiée par une méthode que M. Leduc n'indique pas dans son Mémoire, mais qui m'a paru susceptible de donner de bons résultats; elle consiste à placer la caisse, une fois faite, sur le porte-objet d'un microscope muni d'une vis micrométrique permettant d'évaluer les déplacements qu'on donne verticalement au corps du microscope, et à viser successivement les deux faces internes de la caisse; j'ai trouvé ainsi des nombres compris entre $0^{mm},480$ et $0^{mm},490$.

L'appareil monté et mis en place sur un cadre de bois, on détermine, par comparaison avec un manomètre à eau, la constante δ du manomètre eau-mercure, qui se trouve être égale ici à 1,526. Le champ était donc donné par la formule

$$H = 981\,\frac{1{,}526 \times 0{,}0486 \times h}{\frac{1}{10}} = 727\,\frac{h}{1},$$

h étant la dénivellation de la colonne d'eau, évaluée en

(¹) *Journ. de Phys.*, 2ᵉ série, t. III, p. 384; 1884.

centimètres, et I le courant, évalué en ampères, qui traverse l'appareil.

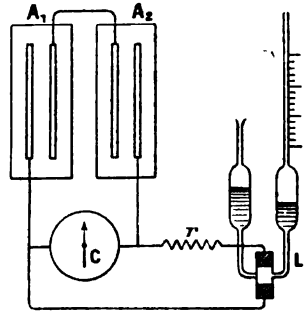
Pour les champs puissants, h, valant plusieurs centimètres, pouvait être évalué à l'œil nu, ou en s'aidant d'une loupe, au $\frac{1}{3}$ de millimètre près. On faisait alors passer dans l'appareil un courant de 3 ampères environ, c'est-à-dire qu'une dénivellation de 1^{mm} correspond à une variation de champ de 25 C.G.S. environ.

Pour les champs plus faibles, la lecture directe n'aurait pas donné de résultats précis. J'adaptais alors en face de la surface de l'eau, dans le manomètre, un microscope muni d'un micromètre oculaire. Chaque division du micromètre correspondait à un déplacement réel de la colonne d'eau de $0^{mm},0195$, de telle sorte qu'on pouvait évaluer aisément le $\frac{1}{100}$ de millimètre. L'appareil pouvait alors se prêter aussi bien à la mesure des faibles champs qu'à celle des champs les plus intenses.

La seule difficulté consiste à avoir une mesure suffisamment précise de I. J'avais employé d'abord un voltamètre à sulfate de cuivre intercalé dans le courant, mais cette méthode exige plusieurs manipulations et demande un temps assez long pendant lequel le champ varie nécessairement. A cette méthode j'en ai substitué une autre, très rapide, et d'une exactitude suffisante. En principe, elle consiste à mesurer la différence de potentiel aux deux extrémités d'une résistance donnée. Le courant était fourni par deux accumulateurs A_1, A_2 (*fig.* 4) dont la force électromotrice était donnée par un voltmètre Carpentier gradué en dixièmes de volt et permettant d'apprécier le vingtième. La résistance totale du circuit comprenant l'appareil Leduc avait été mesurée, et l'on avait l'intensité par $I = \frac{e}{r}$; toutefois, pour plus de sûreté, j'avais d'abord étalonné à nouveau l'appareil en mesurant directement les intensités avec un électromètre Lippmann, et une résis-

tance connue, et vérifié que cette méthode ne comportait pas d'erreurs atteignant $\frac{1}{50}$; d'ailleurs, les erreurs des me-

Fig. 4.



sures, par rapport à l'une d'entre elles, seraient beaucoup moindres.

c. A l'aide de cet appareil, on procéda à une étude préliminaire du champ fourni par l'électro-aimant EE. La largeur de la pile A et de ses accessoires étant de $14^{cm},5$, les deux pôles de EE devaient être distants de 15^{cm}. Or, dans ces conditions, le champ n'est pas constant le long de l'axe si l'on prend les armatures ordinaires de l'électro; on trouve par exemple, à des distances D de l'une des armatures, celles-ci étant distantes de 14^{cm} et le courant envoyé dans l'électro, de 3,5 ampères :

D.....	$0^{cm},4$	$1^{cm},3$	$2^{cm},8$	$4^{cm},2$	$6^{cm},8$
H.....	78	62	43	32,5	20,5

J'ai donc été obligé de munir l'électro de deux grosses joues en fer doux ayant une forme carrée, de 13^{cm} de côté et 18^{mm} d'épaisseur. Ces joues, vissées à la place des armatures ordinaires, rendaient le champ constant à $\frac{1}{15}$ près, dans la partie où se trouvait le fil A; voici, par exemple, des mesures faites entre les armatures distantes de $14^{cm},5$:

D.....	$0^{cm},5$	2^{cm}	$3^{cm},2$	$4^{cm},2$	$6^{cm},5$
H.....	65	61,2	60	58,5	58,1

d. La pile P, sur laquelle était prise la force électromotrice complémentaire *e*, était un élément Gouy de faible résistance intérieure. La dérivation était prise sur P à l'aide d'un dispositif analogue à celui qu'ont employé MM. Chassagny et Abraham dans leur étude sur les piles thermo-électriques, et que la *fig*. 2 fait suffisamment comprendre. R et R′ sont deux boîtes de 11 000$^{\omega}$ chacune, C un commutateur à quatre godets pleins de mercure. La résistance mise en α est généralement de 25$^{\omega}$; en β il y a 10000$^{\omega}$, en δ 5000$^{\omega}$ et en γ une résistance variable. La différence de potentiel créée par P le long de *mn*, lorsque aucun courant ne passe dans le galvanomètre, est

$$e = 1{,}39 \text{ volt} \times \frac{25}{10000} \times \frac{\gamma}{5000} = 0{,}695\,\gamma \text{ en microvolts.}$$

e. On sait que, dans les circuits où l'on mesure des forces électromotrices très petites, il faut prendre un soin tout spécial pour que les contacts ne donnent naissance à aucune force électromotrice thermo-électrique parasite. Aussi tous les raccords étaient-ils de cuivre à cuivre, sauf en C′ où se trouvait un commutateur à trois directions, fait de quatre tubes de verre, contenant du mercure, soutenus par de la paraffine dans un vase cylindrique également plein de mercure, pour égaliser les températures; un conducteur en cuivre, soutenu par un manche isolant, permettait de faire communiquer le tube central avec chacun des trois autres, et d'établir ainsi à volonté trois circuits différents. Le circuit (1) fermait le galvanomètre sur lui-même et permettait de vérifier son zéro. Le circuit (2) contenait G, A′ et la force électromotrice prise sur P; il permettait d'étalonner A′ et par suite A quand on avait mesuré $\varepsilon - \varepsilon'$. Le circuit (3) comprenait G, A, A′ et la force électromotrice prise sur P; c'est celui dont on faisait usage pour la partie principale des expériences.

f. G était un galvanomètre de Sir W. Thomson à deux

paires de bobines de faible résistance, avec échelle placée à 2^m; cette échelle étant éloignée de 4^m de la place où se tenait l'observateur, on lisait les déviations à l'aide d'un viseur, ce qui, avec un peu d'habitude, peut se faire presque aussi exactement qu'à l'œil nu. On avait disposé G pour la plus grande sensibilité; un millionième d'ampère produisait sur l'échelle une déviation de 5^{cm} environ. Le galvanomètre était fixé sur une console à une extrémité de la salle d'expérience, et l'électro-aimant avait été placé à l'autre extrémité, à une distance de 6^m environ. Malgré cela, quand on actionnait l'électro, ce qui se faisait à l'aide de quinze accumulateurs, G était fortement influencé. J'ai réduit le plus que j'ai pu cette action en prenant sur le courant de l'électro une dérivation qui passait dans une spirale convenablement placée au voisinage de G. Mais le champ produit par la spirale est proportionnel rigoureusement à l'intensité du courant, tandis que le champ de l'électro n'est que sensiblement proportionnel à cette même intensité; la compensation ne peut donc se faire que d'une façon approximative.

§ IV. *Marche d'une expérience.* — On mettait en circulation le courant d'eau froide destiné à refroidir les soudures et l'on provoquait l'ébullition de l'eau autour des autres soudures. Au bout d'une heure environ, le système avait atteint un régime permanent. On procédait alors à la mesure de la force électromotrice de A′ en fermant le circuit (2), à celle de $\varepsilon - \varepsilon'$ en fermant le circuit (3), ce qui donne la valeur de ε pour une différence de température que donnent les thermomètres plongés dans l'eau froide et l'eau bouillante. La température de l'eau froide ayant varié de 12° à 14°, j'ai ramené cette force électromotrice à ce qu'elle serait si les températures des deux soudures étaient toujours 13° et 100°.

La mesure de ε une fois faite, on procède à la mesure de $\varepsilon - \varepsilon_1$. Celle-ci peut se diviser en quatre temps :

1° A est à l'extrémité des rails, l'électro au repos. Le champ produit par son magnétisme rémanent (qui était plus petit que 10 C. G. S. entre les bobines) est absolument négligeable dans la position qu'occupe A. Le galvanomètre mis dans le circuit (1) s'arrête à la division n de l'échelle, qui est son zéro. On le place dans le circuit (3) et l'on détermine la résistance γ qu'il faut introduire en mn pour qu'il se fixe à la même division.

2° On ferme le circuit (1), puis on excite l'électro en y faisant passer un courant d'intensité I; on fait glisser A sur les rails de façon à l'amener entre les armatures de l'électro; G s'arrête alors à une division n' qui est son nouveau zéro dans le champ produit par EE. On ferme le circuit (3) : G marque alors la division n''.

3° On agit sur la résistance γ et on lui donne une valeur γ' telle que G revienne à la division n'. La variation de force électromotrice, produite sur A par le champ magnétique, est alors $0,695(\gamma' - \gamma)$ en microvolts; la pile A' n'a pas été influencée sensiblement par la production du champ, puisqu'elle est à 6^m environ de l'électro; la variation observée porte donc seulement sur A. Cela fait, on rétablit le circuit (1), et l'on voit si le galvanomètre reste bien à la division n', ce qui est une garantie de la mesure faite.

4° On retire A à l'extrémité des rails, et on lui substitue, entre les pôles de l'électro, l'appareil Leduc; on procède à la mesure du champ.

La série de ces opérations dure moins de dix minutes, laps de temps pendant lequel on peut compter, en général, sur la constance des piles thermo-électriques et du champ magnétique. Quand celui-ci n'est pas très grand (inférieur à 150 C. G. S. environ), j'ai constaté qu'on peut simplifier notablement les manipulations, et opérer de la manière suivante :

La pile A étant au bout des rails, le circuit (3) établi, et

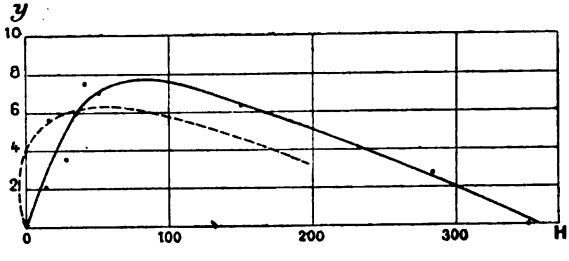
le galvanomètre au zéro, on excite l'électro, on note la nouvelle position d'arrêt n' du galvanomètre; puis on pousse A entre les pôles de l'électro, et l'on ramène le galvanomètre à la division n' en donnant à γ la valeur γ'; l'effet à mesurer a pour valeur en microvolts $0,695(\gamma'-\gamma)$.

§ V. *Résultats.* — Avec le dispositif qui vient d'être décrit, j'ai fait trois séries d'observations qui m'ont toujours indiqué une augmentation de force électromotrice produite par aimantation. Voici les valeurs de cette augmentation y évaluée en microvolts. H désigne la valeur correspondante du champ.

H. C. G. S.	y (microv.).
13,8	2,1
16,4	5,6
28,5	3,5
35,5	5,95
41,5	7,7
49	7
150,4	6,3
287	2,8
352	0 (?)

Ces résultats sont représentés sur la *fig.* 5 par des points; j'ai représenté aussi en traits pleins une courbe

Fig. 5.



qui s'écarte assez peu de ces points, et qui a pour équation

$$y = 0,00159\,\frac{H(350 - H)}{1 + 0,0428\,H}. \qquad (12)$$

Toutefois, cette courbe ne représente assez bien que les observations qui correspondent aux valeurs élevées du champ. Pour les autres, les points obtenus sont distribués assez irrégulièrement, et cette irrégularité ne peut pas être mise sur le compte d'erreurs d'expérience, car j'estime que celles-ci devaient être inférieures à 0,3 microv.

Il faut donc admettre que le problème qui consiste à évaluer la variation de ε dans un faible champ magnétique est mal déterminé. Le fer, même doux, conserve toujours en effet un magnétisme rémanent dont la grandeur dépend des champs successifs par lesquels il a passé. Soit h la valeur de ce champ au voisinage des soudures; la variation $0{,}695(\gamma' - \gamma)$ observée correspond donc, non pas à une variation H, mais à une variation $H - h$ du champ. L'erreur commise, en remplaçant $H - h$ par H, ne devient faible que quand H est suffisamment grand.

Nous pouvons donc, sauf cette restriction pour les faibles valeurs de H, accepter l'équation (12) comme représentation des phénomènes. Nous verrons même dans le Chapitre suivant qu'elle recevra, de l'étude de l'effet Peltier, une confirmation qui nous permettra d'étendre sa portée jusqu'à des champs voisins de 1100.

J'ai tracé en traits discontinus, sur la *fig.* 5, la parabole qui représente les résultats obtenus par M. Chassagny. Elle est définie par l'équation

$$(H + 15y)^2 - 293H - 907y = 0.$$

On voit qu'elle présente la même allure que la courbe qui résulte de mes propres déterminations, et c'est la seule chose qui importe, car il n'y a pas deux échantillons de fer réputé doux qui soient identiques entre eux.

Je compléterai mes propres résultats en indiquant ici ceux de Strouhal et Barus, qui serviront à les compléter; ils se rapportent tous à une valeur du champ $H = 35$ C.G.S. Voici d'abord, toujours en microvolts, les résultats obtenus

à des températures inférieures à 100°. Si l'on désigne par t et T les températures des soudures, la force électromotrice de la pile employée est

$$E = 12,484(T - t) - 0,0224(T^2 - t^2).$$

E′ représente la force électromotrice dans le champ $H = 35$.

t	T.	E′ observé.	E calculé.	E′ — E.
15°,1	86°,3	709,7	704,5	5,2
15,0	72,5	609,3	605,8	3,5
15,0	58,2	472,5	468,9	3,6
15,0	46,2	350,0	347,0	3,0
14,9	35,9	241,6	238,4	3,2

Ces résultats indiquent toujours une augmentation de force électromotrice par aimantation, qui croît avec T, mais ils sont trop peu précis, en raison de la petitesse de E′ — E, pour se prêter à des calculs.

Il n'en est pas de même des résultats obtenus avec une autre pile thermo-électrique, la différence de température entre les soudures étant beaucoup plus considérable. Pour celle-ci, on a

(13) $E = 13,05(T - t) - 0,0262(T^2 - t^2)$ dans le champ zéro.

Dans le champ $H = 35$, on trouve pour E′ — E,

t.	T.	E′ — E observé.
16°,5	99,2	4,4
15,4	134,0	11,1
17	328	27,2

D'après ces résultats, les auteurs représentent la force électromotrice E′, dans le champ $H = 35$, par

$$E' = 13,087(T - t) - 0,02605(T^2 - t^2).$$

Ces expériences et les miennes propres permettent, en

les complétant l'une par l'autre, de trouver la variation de force électromotrice $y = E' - E$ en fonction de H, T et t. En effet, j'ai trouvé

$$(12) \qquad y = E' - E = a\frac{H(350 - H)}{1 + 0{,}0428\,H}.$$

a étant une fonction de $T - t$ qui pour $T - t = 87$ a pour valeur 0,00159. En prenant pour cette fonction la valeur donnée par Strouhal et Barus, on arrive en définitive à la relation

$$(14) \quad y = E' - E = 10^{-7}[125(T - t) + 0{,}508(T^2 - t^2)]\frac{H(350 - H)}{1 + 0{,}0428\,H}.$$

Cette expression peut être valablement employée pour des températures comprises entre 0° et 350° et des valeurs du champ comprises entre 0 et 350 C. G. S. Nous verrons même qu'elle donne des résultats satisfaisants par extrapolation jusqu'à $H = 1100$.

D'après les équations (13) et (14) les pouvoirs thermoélectriques, par rapport au cuivre du fer doux et du fer aimanté, ont pour valeur

$$\Phi(FC) = -\frac{dE}{dT} = -13{,}05 + 0{,}0524\,T,$$

$$\Phi'(FC) = \Phi(FC) - 10^{-7}[125 + 1{,}016\,T]\frac{H(350 - H)}{1 + 0{,}0428\,H};$$

et par rapport au plomb

$$(15) \qquad \Phi(FP) = \Phi(FC) + \Phi(CP) = -14{,}39 + 0{,}0430\,T,$$

$$(16) \quad \begin{cases} \Phi'(FP) = \Phi'(FC) + \Phi(CP) \\ \qquad\quad = \Phi(FP) - 10^{-7}[125 + 1{,}016\,T]\dfrac{H(350 - H)}{1 + 0{,}0428\,H}. \end{cases}$$

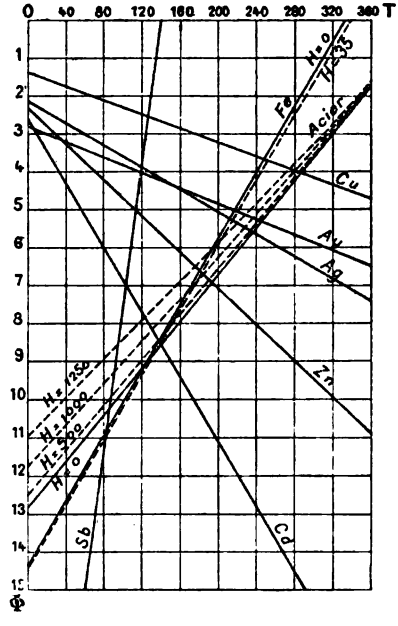
On a représenté (*fig.* 6) la valeur de $\Phi(FP)$ et celle de $\Phi'(PP)$ pour $H = 35$.

Enfin, pour trouver la différence de potentiel entre le fer doux et le fer aimanté dans un champ H, on n'a qu'à ap-

pliquer la formule (2) établie au Chapitre I, ce qui donne :

$$(17)\quad V_T(Ff) = \varphi(H) - 10^{-7}[125\,T + 0,508\,T^2]\frac{H(350 - H)}{1 + 0,0428\,H}.$$

Fig. 6.



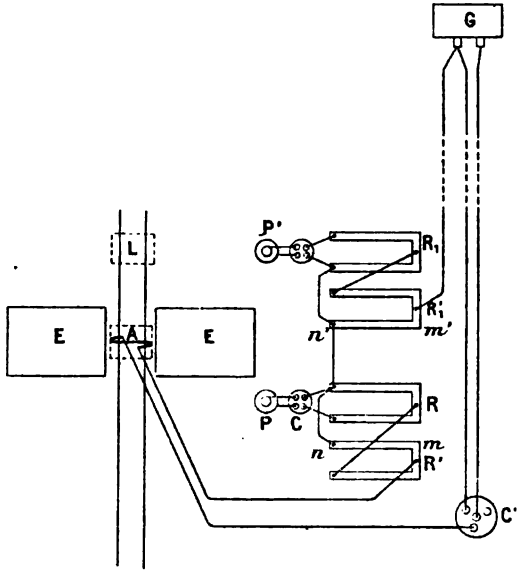
B. — *Étude de l'acier doux* (c'est-à-dire non trempé) (1).

§ VI. *Dispositif et méthode.* — J'indiquerai les principales modifications apportées à l'appareil employé pour

(1) Les expériences dont la description va suivre, et qui forment une série bien plus complète que les précédentes, furent entreprises précisément dans le but de les compléter; mais il se trouva que le fil avec lequel j'avais constitué ma nouvelle pile et que je croyais, l'ayant acheté comme tel, être en fer doux, était en réalité du fil d'acier. Ce n'est que plus tard, toutes les expériences calculées, que je m'en aperçus par la valeur de son pouvoir thermo-électrique, et je le vérifiai immédiatement, car ce fil, par la trempe, devient cassant comme du verre. Je compris alors, ce que je ne soupçonnais pas auparavant, combien il importe de différencier nettement le type acier du type fer au point de vue thermo-électrique.

l'étude du fer doux. La *fig.* 7 se rapporte à ce nouveau dispositif.

Fig. 7.



1° La pile thermo-électrique A′ était supprimée et remplacée par une dérivation prise sur un élément Gouy, à l'aide de deux boîtes de résistance R_1, R'_1. R_1 porte 4040^{ω}; une dérivation prise sur 40^{ω} traverse, dans R'_1, d'abord 200^{ω}, puis une résistance x évaluée en ohms et dixièmes d'ohm. La force électromotrice en $m'n'$ vaut alors

$$1{,}39 \text{ volt} \times \frac{40}{4040} \times \frac{x}{200} = 68{,}8x \text{ en microvolts.}$$

On équilibre donc approximativement la force électromotrice de A à l'aide de x, et l'on achève d'établir l'équilibre à l'aide de la dérivation prise, comme précédemment, sur R et R′.

L'avantage de cette modification est de simplifier les manipulations et de donner une plus grande stabilité, puis-

qu'on n'a plus qu'une pile thermo-électrique à régler, au lieu de deux.

2° On avait diminué les dimensions de la pile A, afin de pouvoir obtenir un champ plus considérable. La nouvelle pile acier-cuivre n'a plus que $4^{cm},5$ de long; elle est faite comme la pile fer-cuivre déjà décrite, sauf en ce que les fils de cuivre et d'acier (ce dernier préalablement recuit) venaient s'engager à chaque extrémité dans un petit culot en cuivre rouge ayant la forme d'un cylindre de 3^{mm} de long et 2^{mm} de diamètre, de sorte que les contacts acier-cuivre fussent nettement établis.

Le dispositif employé pour chauffer une des soudures et refroidir l'autre était resté le même, mais ses dimensions avaient été diminuées; le tube en verre, au lieu d'être placé dans un vase poreux, était entouré de drap, ou bien de peau de chamois et de papier d'amiante à sa partie inférieure, qui était chauffée par l'intermédiaire d'un bain de sable.

3° La largeur totale de A ainsi disposé était de $6^{cm},3$, ce qui permettait d'établir entre les pièces polaires une distance de $6^{cm},5$; de plus, on avait pu enlever les joues en fer et les remplacer par les armatures ordinaires, formées de disques de $3^{cm},5$ de diamètre. Ces armatures ont l'avantage de resserrer le champ le long de l'axe, ce qui permet, pour une distance donnée entre les pôles et une intensité donnée, d'obtenir un champ plus intense; en même temps, la valeur du champ le long de l'axe restait constante à $\frac{1}{15}$ près, dans la partie utilisée par la pile A. On trouve, par exemple, pour une distance de $6^{cm},5$ entre les armatures et $I = 6$ ampères,

Distance à l'armature...	$0^{cm},4$	1^{cm}	2^{cm}	3^{cm}
H.....	544	524	512	498

Certains expérimentateurs, MM. Cornu et Potier entre autres, ont signalé une altération de l'uniformité du champ

au voisinage du trou percé dans l'axe de l'électro-aimant. Depuis, M. Leduc n'a pas constaté cette influence, et elle m'a paru tout à fait négligeable (plus petite que 5 C.G.S. tout contre l'électro) dans l'appareil dont je disposais. D'autre part, l'altération du champ produite par la présence du fil d'acier de A doit être insignifiante. Je crois donc pouvoir admettre que A était placé dans un champ parallèle à son axe, et uniforme, à $\frac{1}{15}$ près, en tous les points de cette pile.

4° Le commutateur C′, le même qui a été décrit précédemment, permettait de fermer à volonté deux circuits, l'un comprenant le galvanomètre seul, l'autre contenant, avec G, la pile A et les deux forces électromotrices prises sur P et sur P′.

§ VII. *Résultats.* — Les expériences se font comme on l'a indiqué au § IV. Voici les résultats :

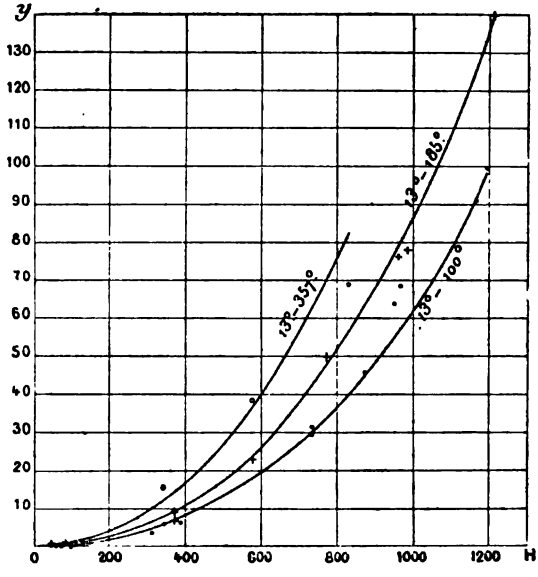
1° *Expériences entre* 13° *et* 100°. — Elles ont été faites en deux séries: dans la première, l'une des soudures était placée dans la vapeur d'eau; dans la seconde elle était plongée dans l'eau bouillante; ces deux procédés m'ont paru aussi bons l'un que l'autre. Le Tableau suivant donne la *diminution* y de la force électromotrice observée, en microvolts, le champ H correspondant, et la valeur de y calculée par la formule

$$(18) \qquad y = 0{,}0000448\,\frac{H^2}{1 - 0{,}000289\,H}.$$

H C.G.S.	y observé.	y calculé.
51	0	0,1
69	0	0,2
116	0	0,6
311	3,8	4,7
339	5,6	5,6
386	6,3	7,3
733	29,9	30,1
733	31,3	30,1
872	45,9	45,4
949	64,2	55,5
964	68,8	61,7
1196	99,3	98,3

On a représenté sur la *fig.* 8 la courbe définie par l'équation (18) et l'on a marqué par des points (.) les valeurs de y données par l'expérience.

Fig. 8.



2° *Expériences entre* 13° *et* 185° (vapeur d'aniline bouillante). — On fit deux séries d'observations dont les résultats sont contenus au Tableau suivant; ce Tableau donne également les valeurs de y calculées par la formule

$$(19) \qquad y = 0{,}000062\,\frac{H^2}{1 - 0{,}000289\,H}.$$

H.	y observé.	y calculé.
46	0	0,1
47	0,3	0,1
94	1 (?)	0,6
116	1,4	0,9
231	2,8-2,77	3,2
370	7	9,5
370	9,2	9,5
574	23	23
771	50	47
960	76	79,3
987	78	83,8
1211	140	138,9

La *fig.* 8 porte, outre la courbe (19), les valeurs de y obtenues par l'expérience; elles sont représentées par des croix (+).

3° *Expériences entre* 13° *et* 357° (ébullition du mercure). — Les expériences faites dans ces conditions sont beaucoup plus difficiles, et je n'ai pu faire qu'un petit nombre de déterminations, dans une seule série, en réduisant le plus possible le temps de chaque expérience. On peut en représenter à peu près les résultats par la formule

$$(20) \qquad y = 0{,}0000918\,\frac{H^2}{1 - 0{,}000289\,H}.$$

Voici les résultats des observations, et les valeurs de y calculées au moyen de (20)

H.....	54	347	576	830
y observé.....	0(?)	15,4	38,5	69,3
y calculé.....	0,1	12,3	36,7	83

La *fig.* 8 contient la courbe représentée par l'équation (20) et les valeurs de y observées, qui sont représentées par de petits ronds (o).

On voit, par l'examen des résultats qui précèdent, que l'aimantation de l'acier ne donne jamais une augmentation de force électromotrice, comme cela a lieu pour le fer; ce résultat, qui m'avait d'abord paru anormal, a été confirmé par beaucoup d'autres observations; dans toutes, la déviation du galvanomètre, quand on produisait le champ magnétique, était de même sens que celle qui se produisait quand on laissait refroidir la soudure chaude de la pile A.

J'avais cru d'abord pouvoir attribuer ce résultat à ce que l'acier de la pile A était déjà aimanté longitudinalement, mais il n'en est rien; en effet, j'ai démonté la pile, je l'ai chauffée jusqu'au rouge-cerise dans un bec Bunsen; enfin, l'ayant laissée refroidir lentement, je l'ai replacée

dans l'appareil et j'ai opéré en envoyant dans l'électro des courants faibles. Voici les résultats obtenus, les soudures étant à 13°,2 et 100° :

H.....	17	38,5	85
y.....	0	0,3(?)	0,9

y représente en microvolts la diminution de force électromotrice. L'effet n'est donc jamais dans le même sens que pour le fer doux.

J'avais pensé aussi, d'après les expériences de Sir W. Thomson, que l'aimantation transversale (c'est-à-dire perpendiculaire à la longueur de la pile) devait produire des effets contraires à ceux de l'aimantation axiale, et pouvait par suite intervenir dans l'interprétation des résultats obtenus. J'ai pu me convaincre qu'il n'en est rien; l'effet de l'aimantation transversale est de même sens que celui de l'aimantation axiale, mais plus petit (résultat analogue à celui trouvé par M. Grimaldi pour le bismuth) : ayant remis à l'électro ses joues en fer, et fait subir à l'appareil quelques autres modifications de détail pour pouvoir placer la pile A perpendiculairement aux lignes de force, je fis une détermination (entre 13° et 100°) qui, pour un champ $H = 493$, donna une diminution de force électromotrice $y = 8^{mv},4$; on aurait trouvé $12^{mv},5$ si A avait été placé suivant la diminution des lignes de force.

Il faut donc admettre comme un fait d'expérience que les propriétés thermo-électriques du fer et de l'acier sont modifiées dans des sens différents, quand on les place dans des champs inférieurs à 350 C. G. S.

§ VIII. Nous allons maintenant condenser dans une seule formule les résultats des expériences; ceux-ci sont représentés par les formules (18), (19), (20). Elles sont de la forme

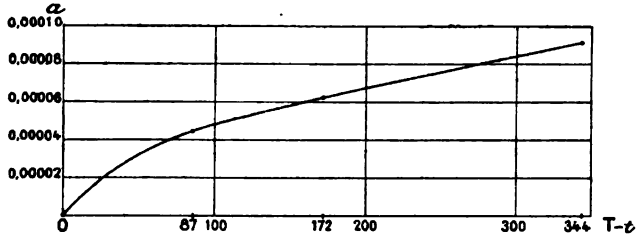
$$y_1 = a_1 \varphi(H),$$
$$y_2 = a_2 \varphi(H),$$
$$y_3 = a_3 \varphi(H).$$

Les quantités a_1, a_2, a_3 étant indépendantes de H ne peuvent dépendre que des températures T et t des deux soudures. Nous supposerons qu'elles ne sont fonction que de $T - t$; pour déterminer la nature de cette fonction, construisons la courbe $a = F(T - t)$. On a, pour la déterminer, les points dont les coordonnées sont

$$\begin{aligned} &T - t = 0, && a = 0, \\ &T - t = 100 - 13 = 87, && a = 0{,}0000448, \\ &T - t = 185 - 13 = 172, && a = 0{,}0000620, \\ &T - t = 357 - 13 = 344, && a = 0{,}0000918. \end{aligned}$$

Le résultat est représenté sur la *fig.* 9. On pourrait représenter la courbe comme une branche d'hyperbole ou

Fig. 9.



de parabole, mais j'ai préféré, pour me tenir plus près de l'expérience, employer une expression à trois termes, qui est ici

$$a = 10^{-7}[7{,}4714(T - t) - 0{,}031(T - t)^2 + 0{,}0000495(T - t)^3],$$

de telle sorte que la diminution de force électromotrice d'une pile formée d'acier doux et d'un métal non magnétique quelconque, placée axialement dans un champ H, est, en microvolts :

$$(21)\quad \left\{ y = 10^{-7}[7{,}4714(T - t) - 0{,}031(T - t)^2 + 0{,}0000495(T - t)^3] \frac{H^2}{1 - 0{,}000289H}. \right.$$

Cette formule est variable pour $T - t$ compris entre 0°

et 350° et H compris entre 0° et 1200°. D'autre part, on détermine la force électromotrice de la pile employée aux températures $t = 13$, $T = 100$, 185, 357. Cette détermination a donné

T.....	100	185	357
E observé....	804^{mv}	1293	1503
E calculé.....	803,6	1301	1409,2

E peut être représenté par la formule

$$(22) \qquad E_{13}^{T} = 0^{mv},02(T-13)[548-(T-13)],$$

(22) représente une parabole à axe vertical; le point neutre serait à 287°, nombre voisin de celui trouvé par Sir W. Thomson (284°).

La force électromotrice E′ de la même pile, placée aux températures $t = 13$ et T dans un champ H, est alors

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_{13}^{T\prime} = E - y = 0,02(T-13)[548-(T-13)] - 10^{-7} \\ \qquad \times [7,4714(T-13) - 0,021(T-13)^2 \\ \qquad\qquad + 0,00006(T-13)^3] \dfrac{H^2}{1-0,000289H}. \end{array} \right.$$

C'est aussi sensiblement une parabole; du reste, on sait qu'il n'y a aucune raison théorique qui oblige les courbes thermo-électriques à être exactement paraboliques; ce mode de représentation est purement empirique; il n'a de signification que dans la théorie de Tait, théorie que l'expérience n'a pas complètement vérifiée, en ce qui concerne le fer et l'acier.

La position du point neutre dans la courbe (23) est définie à l'aide de l'équation $\frac{\partial E'}{\partial T} = 0$, ce qui donne, en représentant par $\varphi(H)$ la quantité $\frac{H^2}{1-0,000289H}$,

$$10^{-9} \times 1,5\,\varphi(H)[T-13]^2 + [4 - 10^{-7} \times 6,2 \times \varphi(H)] \times (T-13) - 1096 + 10^{-5} \times 7,47 \times \varphi(H) = 0,$$

équation du second degré qui donne, pour la température neutre T_n, les valeurs suivantes :

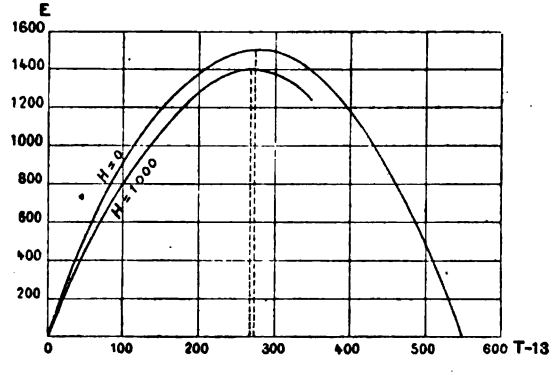
H.....	0	250	500	750	1000	1250
φ(H)...	0	67,200	290,700	712,000	1408,000	2441,000
T_n.....	287°	286,5	285,9	283,5	281	277

On voit donc que la température neutre s'abaisse lentement, à mesure que le champ devient plus puissant. La force électromotrice maximum baisse également; ainsi, elle a pour valeurs, en microvolts :

Dans le champ... $H = 0$ $E_m = 0{,}02 \times \overline{274}^2 = 1501{,}5$
» ... $H = 1000$ $E'_m = 1500{,}8 - 102{,}5 = 1398{,}3$

On a représenté (*fig.* 10), à l'aide des coordonnées, la

Fig. 10.



force électromotrice, comptée à partir de 13°, de la pile acier-cuivre dans le champ zéro et dans le champ $H = 1000$.

On peut tirer de la formule (22) le pouvoir thermo-électrique de l'acier neutre. On a, par rapport au cuivre,

$$\Phi(AC) = -\frac{dE}{dT} = -11{,}48 + 0{,}04\,T$$

et par rapport au plomb, en prenant pour $\Phi(CP)$ la valeur

donnée par Tait $-1,34-0,0094T$

$$\Phi(AP)=\Phi(AC)+\Phi(CP)=-12,82+0,0306T\ (^1),$$

La formule (23) définit pareillement le pouvoir thermoélectrique du même acier dans un champ H :

$$\Phi'(AC)=-\frac{dE'}{dT}=-11,48$$
$$+0,04T+10^{-7}[7,471-0,062(T-13)+0,000148(T-13)^2]\varphi(H),$$
$$\Phi'(AP)=-12,82$$
$$+0,0306T+10^{-7}[7,471-0,062(T-13)+0,000148(T-13)^2]\varphi(H).$$

On a représenté, sur les diagrammes de la *fig.* 6, $\Phi(AP)$ et $\Phi'(AP)$ pour $H=500$, $H=1000$, $H=1250$.

Il est facile de prévoir, avec ces diagrammes, ce qui arriverait si l'on unissait l'acier à un métal quelconque non magnétique; si ce métal est positif par rapport à l'acier, la différence $E-E'$ est toujours positive et augmente avec T, mais E et E′ sont des grandeurs algébriques. Si l'on ne considère que leurs valeurs absolues, il y aura une valeur T_1 de T pour laquelle $E+E'=0$; l'introduction dans le champ magnétique change alors le sens de la force électromotrice sans changer sa grandeur, et pour $T>T_1$ la force électromotrice, prise en valeur absolue, est augmentée par l'aimantation. Pour un couple acier-cadmium, dont une soudure serait à 0°, et qu'on ferait passer du champ $H=0$ au champ $H=1000$, T_1 serait égal à 269°, c'est-à-dire que le phénomène dont nous parlons serait assez facile à constater par expérience.

Dans le cas où l'acier est uni à un métal M négatif par rapport à lui, il y a toujours augmentation de la force électromotrice $E_0^T(AM)$ par aimantation; mais, si l'on considère seulement la valeur absolue de E, à partir d'une cer-

---

(1) Tait donne pour l'acier

$$\Phi(AP)=-11,27+0,0325T$$

et pour le fer

$$\Phi(FP)=-17,15+0,0482T.$$

taine température T_1, elle diminue par l'action du champ; ainsi pour le couple acier-antimoine, fonctionnant entre $H = 0$ et $H = 1000$, T_1 serait égal à 182°, t étant maintenu à zéro.

L'examen des diagrammes de la *fig.* 6 appelle encore la remarque suivante :

Selon toute vraisemblance, les diagrammes de l'acier aimanté coupent celui de l'acier doux à des températures voisines de 400°, et sans doute ils passent au-dessous pour des températures plus élevées, c'est-à-dire que, au-dessus de 400° ou 500°, l'aimantation doit agir sur l'acier comme elle agit sur le fer aux températures ordinaires. Au contraire, les diagrammes du fer doux et du fer aimanté doivent se couper au voisinage de —50°; le fer doux, à des températures suffisamment basses, doit donc se comporter comme l'acier aux températures ordinaires. On ne peut s'empêcher de rapprocher ces résultats des suivants : à des températures suffisamment élevées, un barreau d'acier n'a plus de magnétisme rémanent, mais il peut encore acquérir une aimantation temporaire, tout comme le fer aux températures peu élevées; inversement, le fer doux, plongé dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, possède un magnétisme rémanent considérable, comme l'acier à la température ambiante.

Je terminerai ce Chapitre en tirant des formules (2) et (21) l'expression de la différence de potentiel entre l'acier doux et l'acier aimanté dans un champ H, à T°; on trouve pour cette différence

$$(24)\quad V_T(Aa) = \varphi(H) + 10^{-7}[8{,}302\,T - 0{,}0329\,T^2 + 0{,}0000495\,T^3]\,\frac{H^2}{1 - 0{,}000289\,H}.$$

CHAPITRE III.

INFLUENCE DE L'AIMANTATION SUR L'EFFET PELTIER.

J'exposerai d'abord les recherches expérimentales directes que j'ai faites sur le contact fer-cuivre.

§ I. *Principe de la méthode.* — J'ai dû renoncer à me servir des méthodes calorimétriques employées jusqu'ici par les physiciens pour mesurer l'effet Peltier; il est difficile, en effet, pour ne pas dire impossible, de placer un calorimètre ordinaire dans un champ magnétique uniforme; le calorimètre à glace de Bunsen aurait seul pu être employé, mais l'échauffement produit par la spirale magnétisante aurait nécessité des corrections de beaucoup supérieures à l'effet à mesurer.

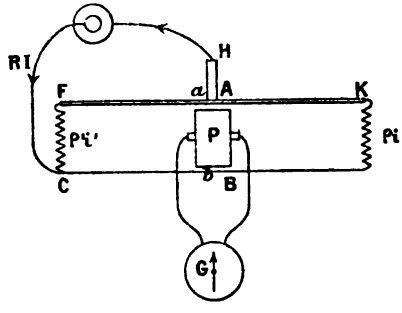
Le principe de la méthode à laquelle je me suis arrêté consiste à produire l'effet Peltier, qu'on étudie au contact d'une des faces d'une pile thermo-électrique très sensible, et à équilibrer son action par un échauffement produit sur l'autre face à l'aide d'un courant variable à volonté et traversant une résistance constante. C'est donc une méthode de zéro (1).

Le courant fourni par une force électromotrice E (*fig.* 11) se bifurque en A et C. Il traverse une lame de fer FAK et une lame de cuivre AH soudée sur celle-ci. FK est placé dans un champ magnétique qu'on peut faire varier à volonté. L'échauffement produit en A agit sur une des faces d'une pile thermo-électrique P; la dérivation

(1) Elle présente une certaine analogie avec le procédé que M. Le Roux a employé et décrit (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. X, p. 282; 1867) pour mesurer l'effet Thomson dans le bismuth. Elle pourrait également être employée pour comparer les valeurs de l'effet Peltier à différentes soudures, et surtout pour vérifier rapidement la proportionnalité de cet effet à l'intensité du courant.

passant dans une résistance b produit sur l'autre face un échauffement, et l'on règle les résistances de telle sorte que ces deux dégagements de chaleur s'équilibrent. Le galvanomètre G, relié à la pile P, reste alors au zéro.

Fig. 11.



Soient R, I la résistance et l'intensité de la partie principale du circuit, ρ, i, ρ', i' les quantités analogues pour les deux dérivations AKC et AFC, a et b les résistances en A et B, ϖ l'effet Peltier, qui, le courant passant du fer au cuivre, correspond à un dégagement de chaleur.

Les quantités de chaleur dégagées par seconde en face des deux pôles de la pile thermo-électrique sont $\frac{aI^2}{J} + \varpi I$ d'un côté, et de l'autre $\frac{bi^2}{J}$, J étant l'équivalent mécanique de la chaleur. Si elles produisent sur ses deux faces d'égales variations de température, on peut écrire

$$aI^2 + J\varpi I = kbi^2,$$

k étant une quantité qui ne dépend que de la forme de l'appareil et de la nature des substances dans le voisinage de A et B; c'est donc, dans le cas actuel, une constante.

Si, d'autre part, on s'arrange pour rendre la constante a entièrement négligeable, on aura, pour l'équation d'équi-

libre dans un champ magnétique nul,

$$\varpi = \frac{kbi^2}{JI}.$$

Mais, d'après les lois des courants dérivés, on sait que

$$i = I\,\frac{\rho'}{\rho+\rho'}, \quad . \quad I = E\,\frac{1}{R+\dfrac{\rho\rho'}{\rho+\rho'}}.$$

En remplaçant i et I en fonction de E, R, ρ, ρ', il vient

$$\varpi = \frac{KbE}{J}\,\frac{\rho'^2}{(\rho+\rho')[R\rho+\rho'(R+\rho)]}.$$

Supposons maintenant que l'on produise un champ magnétique H; il faudra, pour ramener G au zéro, remplacer ρ' par ρ'', et la nouvelle équation d'équilibre sera, en désignant par ϖ' la nouvelle valeur de l'effet Peltier,

$$\varpi' = \frac{KbE}{J}\,\frac{\rho''^2}{(\rho+\rho'')[R\rho+\rho''(R+\rho)]};$$

d'où l'on tire

$$\frac{\varpi'}{\varpi} = \frac{\rho''^2}{\rho'^2}\,\frac{(\rho+\rho')[R\rho+\rho'(R+\rho)]}{(\rho+\rho'')[R\rho+\rho''(R+\rho)]}. \tag{25}$$

C'est la relation dont j'ai fait usage; le second membre ne renferme en effet que des résistances qu'on peut mesurer.

Sensibilité. — Dans l'équation $\varpi = \frac{Kbi^2}{JI}$, ϖ, i et I sont des fonctions de H; en différentiant, on obtient

$$d\varpi = \frac{Kbi}{JI^2}(2I\,di - i\,dI).$$

Pratiquement, le terme $i\,dI$ est faible vis-à-vis de $2I\,di$; donc on a sensiblement

$$\frac{di}{d\varpi} = \frac{J}{2Kb}\,\frac{I}{i} = \frac{J}{2Kb}\,\frac{\rho+\rho'}{\rho'}.$$

Or, i étant à peu près proportionnel, pour de faibles

variations, à ρ', $\frac{di}{d\varpi}$ est à peu près proportionnel à la sensibilité $\frac{d\rho'}{d\varpi}$; on voit donc qu'il y a intérêt, pour augmenter celle-ci, à rendre b assez petit et à augmenter ρ.

Pratiquement, voici comment j'ai opéré pour trouver les conditions les plus favorables.

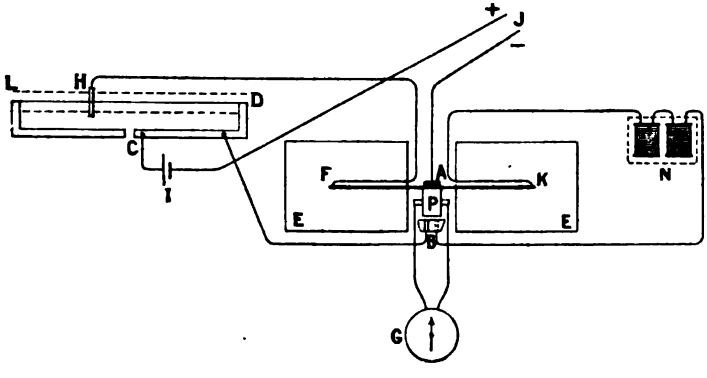
J'ai formé l'expression de la sensibilité

$$\frac{d\rho'}{d\varpi} = \frac{J}{K b E} \frac{(\rho+\rho')^2[R\rho+\rho'(R+\rho)]^2}{\rho\rho'[2R(\rho+\rho')+\rho\rho']},$$

et j'ai dressé une Table de ses valeurs pour les principales valeurs de ρ et ρ'. Nous verrons, en décrivant l'appareil, quelles étaient les conditions que j'ai trouvées les meilleures.

§ II. *Description de l'appareil.* — La *fig.* 12 fait comprendre la disposition adoptée.

Fig. 12.



La pièce de fer FK, portant la lame de cuivre soudée en A, est placée dans l'axe d'un électro-aimant EE. Le courant principal, lancé par quatre accumulateurs placés en J, traverse un interrupteur I et se bifurque en A et C. La première dérivation traverse une résistance variable prise sur un pont à fil. La seconde traverse en B la résistance b dont nous avons parlé, et en N deux bobines qui forment la

majeure partie de la résistance ρ. Enfin, la pile thermo-électrique P est reliée au galvanomètre G. Ce dernier, le même qui a été employé pour les expériences précédentes, est placé à 6^m de l'électro et muni d'une spire conpensatrice destinée à réduire l'action de celui-ci.

Examinons maintenant avec quelques détails les parties principales de l'appareil :

1° FK étant une lame de tôle douce, ayant 19^{cm} de long, 1^{cm} de large et $0^{mm},5$ d'épaisseur, en son milieu A on avait soudé une lame de cuivre, perpendiculaire à sa direction, ayant même largeur, $0^{mm},9$ d'épaisseur et $3^{cm},2$ de long. La surface de contact des deux métaux formait donc un carré de 1^{cq}, c'est-à-dire un peu plus étroit que la surface de la pile thermo-électrique, contre laquelle elle s'appliquait par sa face cuivre; la chaleur dégagée à la soudure était ainsi portée à la pile à travers une lame de cuivre peu épaisse et bonne conductrice de la chaleur.

Il est facile de se rendre compte que, dans ces conditions, le terme aI^2 est bien négligeable vis-à-vis des autres, comme nous l'avons supposé en écrivant l'équation fondamentale. Bien qu'il soit très difficile de calculer a, on peut en obtenir une limite supérieure en supposant que les deux métaux placés vis-à-vis de la pile P sont parcourus successivement par le courant, celui-ci les traversant perpendiculairement à leur section minima; on trouve ainsi, pour le maximum de a, 2×10^{-7} ohms. D'autre part, I était égal à 2 ampères environ, et $\varpi=3\times10^{-3}$ volts. La chaleur dégagée par seconde, en vertu de l'effet Peltier, sera donc 6×10^{-3} joules, et celle qui correspond à l'effet joule, aura pour maximum $aI^2=8\times10^{-7}$; elle est donc absolument négligeable par rapport à la première.

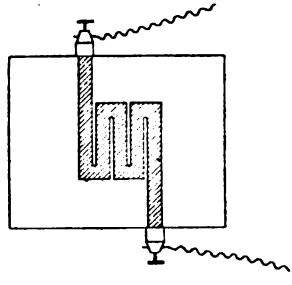
2° *Résistances.* — La difficulté est d'obtenir des résistances qui n'éprouvent pas de variations accidentelles du fait des variations de température; les variations à longue

période ne sont pas à craindre, l'expérience ne durant que quelques minutes. Les résistances principales doivent donc être soigneusement protégées et reliées entre elles par de gros fils à faible résistance; ceux-ci étaient faits d'un fil de cuivre ayant $0^{mm},9$ de diamètre, et dont le mètre courant avait une résistance de $0^{\omega},025$ à 10°.

La résistance ρ était formée, pour la partie principale, par deux petites bobines de fil de maillechort, valant, l'une $0^{\omega},397$, l'autre $0^{\omega},583$; elles étaient enveloppées de plusieurs couches d'ouate et enfermées dans une boîte en bois; la résistance ρ tout entière, mesurée directement une fois l'appareil monté, était de $1^{\omega},201$, y compris b qui valait $0^{\omega},143$.

Cette dernière résistance était faite, comme l'indique la *fig.* 13, d'une lame assez mince de platine plusieurs fois

Fig. 13.



retournée sur elle-même, et appliquée avec de la cire contre une lame en bois. Sa partie principale formait un carré de 1^{cm} de côté, c'est-à-dire un peu plus petit que la face de la pile thermo-électrique contre laquelle il était appliqué.

Le circuit principal comprenait une résistance égale à $3^{\omega},299$, formée par une bobine en fil de cuivre placée dans une boîte garnie d'ouate, et une canalisation allant aux accumulateurs et valant $1^{\omega},092$; par suite $R = 4^{\omega},391$; ici la partie non protégée de la résistance était fatalement

très considérable, les accumulateurs étant éloignés de la salle d'expérience, mais je n'ai pas trouvé que cette disposition présentât d'inconvénients; en réalité, les conducteurs sont presque partout placés entre la muraille et des lames de bois, et d'ailleurs recouverts d'une couche épaisse d'isolants; ainsi leur résistance ne présente pas de variations brusques.

Il faut beaucoup plus de précautions pour la résistance ρ', dont les moindres variations rompent l'état d'équilibre. J'ai employé, pour la constituer, un pont à fil dont la partie principale est un fil de maillechort ayant 1^m de longueur et une résistance de $0^\omega,345$. J'ai dû supprimer le mode de contact employé dans cet appareil, et qui consiste en une touche métallique qu'on peut appuyer contre le fil; je l'avais remplacée par une boîte en bois, ayant 2^{mm} d'épaisseur à l'intérieur, que traverse le fil, et contenant du mercure dans lequel plonge un second fil de maillechort par lequel arrive le courant. Le raccord maillechort-cuivre est entouré d'ouate; tout le fil ED et le contact H sont enfermés dans un manchon de toile rempli d'ouate, ce qui permet de déplacer le contact H sans que la résistance ρ' cesse d'être protégée; malgré ces précautions, je ne fus que médiocrement satisfait de ce rhéostat, et je regrette de ne pas en avoir connu alors de plus parfait; en effet, il était impossible en plein jour d'obtenir un équilibre stable de l'appareil; je fus forcé de maintenir fermés constamment les volets de la salle d'expériences, et de m'éclairer d'un bec de gaz contre les radiations duquel étaient protégés par des écrans la pile P et le rhéostat; et encore je n'obtins de bonnes déterminations qu'en opérant aux premières heures du matin.

3° La pilé thermo-électrique P était une pile Becquerel, au cuivre-sulfure de cuivre, de trente éléments, ayant 12^{mm} de côté; c'est de beaucoup la plus sensible de toutes celles dont j'ai pu disposer. La soudure fer-cuivre

A et la résistance en platine B étaient appliquées contre chacune de ses faces, avec interposition d'une feuille de papier de soie; cette séparation fut trouvée suffisante pour qu'aucune dérivation ne s'établît entre les deux branches du circuit à travers la pile thermo-électrique; l'adhérence des deux pièces A et B était établie à l'aide de ressorts en caoutchouc. De plus, il était nécessaire de protéger cette partie de l'appareil contre l'échauffement qui se produit quand on excite l'électro. A cet effet, la lame de fer FK et les fils de cuivre qui y aboutissaient étaient enfermés dans des tubes en caoutchouc, placés eux-mêmes dans des tubes de verre.

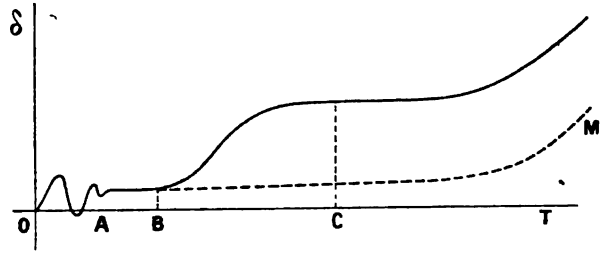
La partie centrale, contenant la pile P et les pièces A et B, avait été enveloppée dans des lames de caoutchouc, puis l'appareil avait été disposé entre les deux faces de l'électro, distantes de $3^{cm},8$, les pièces polaires retirées, les extrémités de la lame de fer pénétrant dans les trous qui traversent les noyaux de fer doux; enfin, tous les intervalles avaient été bourrés avec de l'ouate, et l'électro lui-même recouvert d'un manchon en carton épais.

§ III. *Marche d'une expérience.* — Après avoir monté l'appareil et mesuré les résistances des différentes pièces qui le constituaient, j'ai procédé aux expériences définitives.

A cet effet, on commence par envoyer le courant des accumulateurs J dans le circuit. Le champ magnétique produit par ce courant donne une légère déviation du miroir du galvanomètre, puis, presque aussitôt, l'échauffement produit en A et en B détermine une déviation qui se produit progressivement, et qu'on amène à être nulle en agissant sur le pont à fil; après quelques tâtonnements, G est ramené à zéro et s'y maintient. On excite alors l'électro-aimant; le galvanomètre prend une nouvelle position d'équilibre, qu'on note, puis s'en écarte lentement, et va se fixer à une nouvelle position. A ce moment, on

agit sur la résistance ρ' du pont à fil de manière à ramener G à son zéro antérieur; il faut lui donner une nouvelle valeur, qui est ρ''. L'expérience ne doit pas durer plus d'un quart d'heure, à partir du moment où on excite l'électro, sans quoi l'échauffement produit par les spirales magnétisantes se communique inégalement aux deux faces de la pile P, et l'on a alors une nouvelle déviation, qui croît indéfiniment. La courbe de la *fig.* 14 donne une idée de

Fig. 14.



la série des déviations observées δ à partir du moment où l'on excite l'électro-aimant. La partie BC de la courbe correspond à la variation d'effet Peltier qu'on veut caractériser.

Au delà de C, l'accroissement des ordonnées tient à l'échauffement produit par EE. Si l'on fait l'expérience à blanc, c'est-à-dire sans envoyer le courant des accumulateurs J, la courbe des déviations présente la forme indiquée en OM; ce qui justifie la façon dont nous avons interprété les phénomènes et effectué les mesures.

L'expérience faite, il faut abandonner l'appareil à lui-même jusqu'à ce qu'il reprenne l'équilibre de température avec la salle d'expériences; pratiquement on ne pouvait pas faire plus d'une expérience par jour.

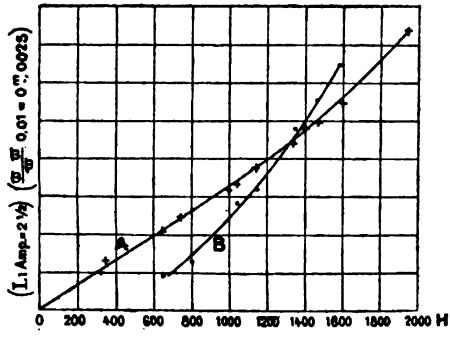
Il me reste à indiquer maintenant comment se faisait la mesure du champ. Je me suis servi, comme toujours, de l'appareil Leduc, mais je ne pouvais songer à faire la mesure du champ immédiatement après chaque expérience,

car il eût fallu chaque fois démonter l'appareil. J'ai donc été contraint d'opérer de la manière suivante : pour chaque expérience, je notais l'intensité I du courant envoyé dans les spires de l'électro-aimant, à l'aide d'un ampèremètre; puis, toutes les expériences finies, je démontai l'appareil, et, rétablissant entre les bobines de l'électro la distance de $3^{cm},8$ qui existait antérieurement, j'y plaçai l'appareil Leduc perpendiculairement à l'axe de l'électro.

Reproduisant alors les mêmes intensités I que j'avais employées dans mes expériences, je mesurai le champ correspondant. Il est à remarquer que cette manière d'opérer n'exige pas que l'ampèremètre soit bien gradué, mais seulement qu'il revienne au même point de son échelle quand on reproduit la même intensité, condition à laquelle ces instruments satisfont généralement.

Du reste, j'ai en même temps étalonné l'électro en mesurant les champs qui correspondent aux différentes intensités données par l'ampèremètre; le résultat est représenté par la courbe A de la *fig.* 15. La régularité de cette courbe prouve que le procédé auquel j'ai eu recours ne comporte pas de graves causes d'erreur.

Fig. 15.



§ IV. *Résultats.* — J'avais d'abord opéré en formant, aux extrémités placées en regard dans l'électro, des pôles

de même nom, de telle sorte que les lignes de force du champ produit fussent perpendiculaires au plan de la soudure fer-cuivre. Mais le champ était sans doute trop faible, et je n'ai pu obtenir aucun résultat appréciable.

J'ai ensuite dirigé les lignes de force du champ suivant l'axe de l'électro, c'est-à-dire parallèlement au plan des soudures. C'est en opérant dans ces conditions que j'ai obtenu les résultats réunis au Tableau suivant. I représente l'intensité du courant envoyé dans l'électro.

I amp....	4,25	5,25	6,7	7,5	9	10,1	11
H.....	645	800	1035	1150	1350	1490	1590
ρ'.....	$0^{\omega},1925$	0,1963	0,1946	0,1953	0,1939	0,1925	0,1946
ρ''.....	$0^{\omega},1904$	0,1932	0,1880	0,1877	0,1828	0,1794	0,1791
$\frac{\varpi'}{\varpi}$.....	0,981	0,973	0,943	0,935	0,904	0,887	0,869
$\frac{\varpi-\varpi'}{\varpi}$...	0,0183	0,0267	0,0570	0,0647	0,0954	0,113	0,131

La courbe B (*fig.* 15) a été tracée en portant en abscisses les valeurs de H et en ordonnées celles de $\frac{\varpi-\varpi'}{\varpi}$; elle indique, comme les expériences, une diminution progressive de l'effet Peltier, et qui s'accentue rapidement quand le champ prend des valeurs croissantes.

Je n'ai pas fait d'autres déterminations avec cet appareil pour les raisons suivantes :

1° Pour de faibles valeurs du champ, la méthode manque de sensibilité. Déjà, pour $I = 4,25$, le déplacement du curseur sur le fil de maillechort, qui définit $\rho' - \rho''$, n'est plus que de 6^{mm}. Il aurait été pourtant intéressant de voir si la courbe B de la *fig.* 15 reste toujours au-dessus de l'axe des abscisses, ou bien passe au-dessous pour de faibles valeurs du champ, ce qui indiquerait, pour ces valeurs, une augmentation de l'effet Peltier par aimantation. Nous verrons tout à l'heure comment cette question peut être résolue.

2° Pour des valeurs trop grandes de I, le réchauffement

produit par l'électro avait lieu plus tôt, de manière à se confondre avec l'effet thermique dû à la variation d'effet Peltier. Toutefois je pense qu'on aurait pu pousser les déterminations jusqu'à I = 15 ou 16 ampères, ce que je n'ai pas fait dans la crainte, d'ailleurs mal fondée, d'abîmer mon électro.

§ V. Au lieu d'étudier directement la variation d'effet Peltier par aimantation, on peut la déduire des mesures de force électromotrice que nous avons faites au Chapitre II.

Occupons-nous d'abord du fer doux. Nous avons trouvé, pour le couple fer-cuivre, l'équation

$$(14)\quad \gamma = E' - E = 10^{-7}[125(T-t)+0{,}508(T^2-t^2)]\frac{H(350-H)}{1+0{,}0428\,H}.$$

Nous aurons la variation d'effet Peltier par l'équation

$$(9\ bis)\qquad \varpi' - \varpi = \frac{T}{J}\frac{\partial \gamma}{\partial T}.$$

En exprimant toutes les grandeurs en unités C.G.S, et désignant toujours par T la température centigrade, on trouve

$$(26)\quad \varpi' - \varpi = 10^{-12}\frac{T+273}{4{,}17}(125+1{,}016\,T)\frac{H(350-H)}{1+0{,}0428\,H}$$

et cette formule s'applique aussi bien, comme nous l'avons vu, aux variations d'effet Peltier du fer uni à un métal non magnétique quelconque.

Elle indique que $\varpi' - \varpi$ augmente avec T, et qu'il augmente d'abord avec H, pour diminuer ensuite. Le maximum a lieu pour la même valeur de H, qui rend maximum E' — E; elle est définie par l'équation

$$0{,}0428\,H^2 + 2H - 350 = 0,$$

qui donne

$$H = 93.$$

J'ai formé, et je donne ici une Table à double entrée

qui donne, d'après l'équation (26), la valeur de $(\varpi' - \varpi).10^4$ pour des valeurs du champ 0, 30, 100, 200, 300, 350 et pour les températures centigrades 0°, 50°, 100°, 200°, 350°:

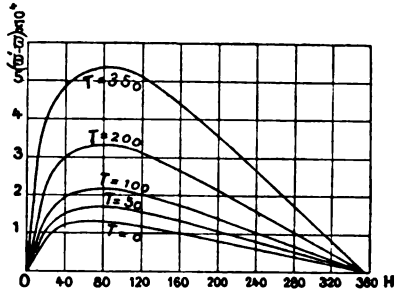
		H.				
	0°.	30°.	100°.	200°.	300°.	350°.
T 0....	0	1,174	1,247	0,826	0,286	0
T 50....	0	1,144	1,662	1,101	0,380	0
T 100....	0	1,855	2,134	1,414	0,489	0
T 200....	0	2,827	3,242	2,155	0,745	0
T 350....	0	4,659	5,360	3,552	1,287	0

La *fig.* 16 donne, d'après ce Tableau, les valeurs de

$$(\varpi' - \varpi).10^4.$$

Nous allons maintenant comparer les résultats de la formule (26) avec ceux que l'expérience directe nous a

Fig. 16.



donnés au début de ce Chapitre. Les expériences du Chapitre II, qui ont fourni cette formule, sont faites dans des conditions comparables à ces dernières, car dans toutes deux l'aimantation du fer est longitudinale, et les lignes de force du champ magnétique sont parallèles aux soudures.

Toutefois, nous serons obligés de faire subir à la formule (26) une extrapolation, car elle n'a été établie que

jusqu'à H = 350; l'expérience nous en démontrera la légitimité.

Tirons de cette équation les valeurs de $\varpi - \varpi'$ pour les valeurs du champ employées dans les expériences du § IV, à la température de 10°. Pour avoir les valeurs de $\frac{\varpi'}{\varpi} = 1 - \frac{\varpi - \varpi'}{\varpi}$, il suffira de connaître en plus la valeur de ϖ.

En France, on admet généralement la valeur déterminée par M. Le Roux, d'après lequel un courant de $66^{amp},3$ dégage 2,8 calories-gramme en passant du fer au cuivre. Il en résulterait, pour la chaleur dégagée en une seconde par le courant 1 C.G.S., $\varpi = 0,00704$.

Mais, depuis, les autres expérimentateurs ont trouvé des nombres plus grands, ce qui tient peut-être à ce qu'ils ont opéré sur des fils de fer, plus faciles à obtenir purs que les lames employées par M. Le Roux. Ainsi, M. Bellati (1) donne pour l'effet Peltier C.G.S., à la température absolue T,

$$\varpi_T = \frac{4,732}{4,17 \times 107}(552,66 - T)T;$$

ce qui, pour 10° C., donne

$$\varpi = 0,00886.$$

De même, M. Jahn (2) a mesuré l'effet Peltier fer-cuivre à 0° dans le calorimètre à glace de Bunsen, et trouvé 0,00885, ce qui donne, à 10°, $\varpi = 0,00917$. Enfin, le nombre donné par Tait (3), pour le pouvoir thermo-électrique du fer par rapport au cuivre, donne, pour 10° C., $\varpi = 0,01034$. Il semble donc que la valeur trouvée par

(1) *Journal de Physique*, 2e série, t. IX; 1890.

(2) *Wied. Annal.*, t. XXXIV, p. 755; 1893. — *J. de Phys.*, 2e série, t. VIII; 1889.

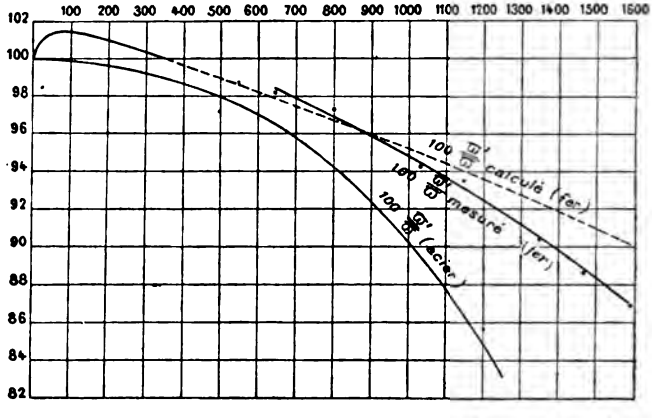
(3) MASCART et JOUBERT, *Électricité et Magnétisme*, t. II, p. 855.

M. Le Roux soit un peu trop faible. Nous prendrons, par exemple, le nombre 0,00886 trouvé par Bellati, celui qui s'est le plus rapproché du résultat de M. Le Roux. Il nous permettra de calculer, à l'aide de la formule (26), les valeurs de $\frac{\varpi'}{\varpi}$, et de les comparer à celles que nous avons obtenues directement. Voici les résultats :

H.	$\varpi - \varpi'$ [d'après (26)].	$\frac{\varpi'}{\varpi}$ calculé.	$\frac{\varpi'}{\varpi}$ observé.
645	0,000186	0,979	0,981
800	0,000286	0,967	0,973
1035	0,000437	0,950	0,943
1150	0,000513	0,941	0,935
1350	0,000644	0,924	0,904
1470	0,000721	0,913	0,887
1590	0,000881	0,901	0,869

La *fig.* 17 porte les valeurs de $\frac{\varpi'}{\varpi}$ résultant de l'observation et du calcul que nous venons d'indiquer. Ces dernières

Fig. 17.



sont marquées en traits discontinus dans la partie qui correspond à l'extrapolation de la formule (26). La coïncidence est très suffisante pour les valeurs de H inférieures

à 1100; au delà, elle devient beaucoup moins bonne, ce qui n'a rien que de naturel, étant donné qu'on est alors très éloigné des valeurs de H pour lesquelles la formule a été déterminée.

Je pense qu'on peut conclure de cette comparaison que les deux modes de détermination de l'effet Peltier sont concordants, et même que la formule (14), d'où la relation (26) a été tirée, est suffisamment exacte jusqu'à des valeurs de H voisines de 1100.

Acier doux. — Nous avons trouvé, pour le couple acier-cuivre, la relation

$$E - E' = 10^{-7}[7{,}471(T-t) - 0{,}031(T-t)^2 + 0{,}0000495(T-t)^3]\frac{H^2}{1 - 0{,}000289\,H}.$$

On tire de là, pour $\frac{dE}{dT}$, en unités C.G.S.:

$$\frac{dE}{dT} = 10^{-8}(8{,}3025 - 0{,}0658\,T + 0{,}000148\,T^2)\frac{H^2}{1 - 0{,}000289\,H}$$

et, par suite,

$$(27)\quad \begin{cases} \varpi - \varpi' = 10^{-12}\,\dfrac{273 + T}{4{,}17} \\ \qquad (8{,}3025 - 0{,}0658\,T + 0{,}000148\,T^2)\dfrac{H^2}{1 - 0{,}000289\,H}. \end{cases}$$

Cette formule est valable jusqu'à T = 350 et H = 1250. Elle donne pour $(\varpi - \varpi').10^4$ les valeurs qui sont inscrites au Tableau suivant les fonctions de H et de T :

		H.				
		250.	500.	750.	1000.	1250.
T	10.....	0,348	1,51	3,69	7,29	12,6
	50.....	0,278	1,21	2,95	5,84	10,1
	100.....	0,191	0,830	2,03	4,01	6,95
	200.....	0,081	0,350	0,860	1.70	2,95
	300.....	0,176	0,760	1,87	3,70	6,42
	350.....	0,346	1,48	3,66	7,25	12,5

On voit, d'après cela, que la variation d'effet Peltier, par aimantation au contact de l'acier et d'un autre métal non magnétique quelconque, augmente toujours avec le champ, mais passe par un minimum quand on fait croître la température. On obtient ce minimum en écrivant

$$\frac{\partial(\varpi - \varpi')}{\partial T} = 0,$$

ce qui donne l'équation

$$0{,}444\,T^2 - 50{,}8\,T - 9661 = 0,$$

qui a une racine égale à 215. C'est à cette température que l'effet Peltier présente la moindre sensibilité à l'action du champ magnétique. A 350°, $\varpi' - \varpi$ a repris à très peu près la même valeur qu'à 10°.

Si l'on veut former les valeurs de $\frac{\varpi'}{\varpi}$ pour le contact acier-cuivre, il faut connaître la valeur de ϖ pour l'acier. Nous pouvons le déduire de la formule déjà trouvée :

$$E^{CGS} = 2(T - 13)[548 - (T - 13)]. \tag{22}$$

On en tire

$$\varpi = 2 \times \frac{10^{-7} \times 273 + T}{4{,}17}(574 - 2T)$$

qui, pour $T = 10$, donne

$$\varpi = 0{,}00752.$$

On trouve ainsi les valeurs suivantes pour $\frac{\varpi'}{\varpi}$:

H.....	0	250	500	750	1000	1250
$\frac{\varpi'}{\varpi}$.....	1	0,995	0,980	0,951	0,904	0,833

C'est avec ces nombres qu'a été tracée la courbe de la *fig.* 17 qui représente 100 $\frac{\varpi'}{\varpi}$ pour l'acier à côté de celles qui se rapportent au fer doux. On voit une fois de plus, par l'examen de ces courbes, combien ces deux corps sont

différents au point de vue de leurs propriétés thermo-électriques.

CHAPITRE IV.

INFLUENCE DE L'AIMANTATION SUR LES EFFETS THOMSON.

§ I. Nous avons défini (Chap. I) deux coefficients σ et λ qui caractérisent deux variétés d'effets Thomson. Étudions successivement l'influence de l'aimantation sur chacun d'eux. Le premier est défini par l'équation

$$\sigma = -T\frac{d\Phi}{dT}, \qquad (10\ bis)$$

Φ étant le pouvoir thermo-électrique du métal magnétique considéré par rapport au plomb, à T°. Si Φ est exprimé en unités C. G. S., σ est le travail calorifique (en ergs) qui, pour l'unité C. G. S. de courant, correspond à une différence de température égale à 1°. Il en résulte que, si E est, comme dans nos formules, en microvolts, le passage d'un coulomb, entre deux points dont les températures diffèrent de 1°, donnera lieu à un dégagement de chaleur égal à $10^{-6}\frac{\sigma}{4,17}$, en calories-grammes.

Faisons l'application de la formule (10 *bis*) à l'acier et au fer.

Pour l'acier, nous avons trouvé

$$\Phi(AP) = -12,82 + 0,0306\,T \text{ en microvolts},$$

$$\Phi'(AP) = \Phi(AP) + 10^{-7}[7,471 - 0,062(T-13) + 0,0001485(T-13)^2]\frac{H^2}{1-0,000289H}.$$

Il en résulte, pour l'acier neutre,

$$\sigma = -(273+T)\times 0,0306.$$

Tait avait déjà donné la valeur

$$\sigma = -(273+T)\times 0,0325,$$

assez voisine de celle-ci.

Pour l'acier placé axialement dans un champ H

$$(28)\quad \begin{cases} \sigma' = \sigma + 10^{-7}(273 + T) \\ \qquad \times [0{,}0582 + 0{,}000296\,T]\,\dfrac{H^2}{1 - 0{,}000289\,H}. \end{cases}$$

Comme σ et σ' sont négatifs, il résulte de cette expression que la quantité de chaleur transportée électriquement dans l'acier va en diminuant quand on l'aimante. Du reste, ce résultat se voit immédiatement à la seule inspection des diagrammes de la *fig.* 6.

D'après (28) $\dfrac{\sigma'}{273 + T}$ serait fonction de T; ce fait pourrait sembler contraire à l'hypothèse de Tait, mais il faut remarquer que nous sommes ici dans un cas tout à fait exceptionnel; il n'est pas vrai, en effet, que l'acier placé dans un champ H soit un métal défini; son état dépend encore de la température, puisque, entre 700° et 800°, il perd ses propriétés magnétiques. M. Battelli (¹) a trouvé également que la proportionnalité de l'effet Thomson, à la température absolue, ne se vérifiait pas pour le fer. Pour le fer doux, nous avons trouvé

$$(15)\qquad \Phi(FP) = 14{,}39 + 0{,}430\,T,$$

$$(16)\quad \Phi'(FP) = \Phi(FP) - 10^{-7}[125 + 1{,}016\,T]\,\frac{H(350 - H)}{1 + 0{,}0428\,H}.$$

Il en résulte

$$\sigma_1 = -(273 + T) \times 0{,}0430,$$

$$(29)\qquad \sigma'_1 = \sigma_1 + 10^{-7} \times 1{,}016(273 + T)\,\frac{H(350 - H)}{1 + 0{,}0428\,H}.$$

Comme σ_1 et σ'_1 sont négatifs, il en résulte que l'aimantation du fer doux diminue sa chaleur spécifique d'électricité, en valeur absolue, tant que $H < 350$. Elle produit un effet contraire pour des champs compris entre 350 et 1100.

(¹) Battelli, *Il nuovo Cimento*, t. XXI, p. 228 et *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. VII, p. 588.

Il est possible que les expériences de Trowbridge et Penrose, dont nous avons parlé au début de ce travail, aient été effectuées dans le voisinage de $H = 350$; ainsi s'expliquerait l'insuccès de leurs tentatives pour manifester la variation de σ_1 par aimantation.

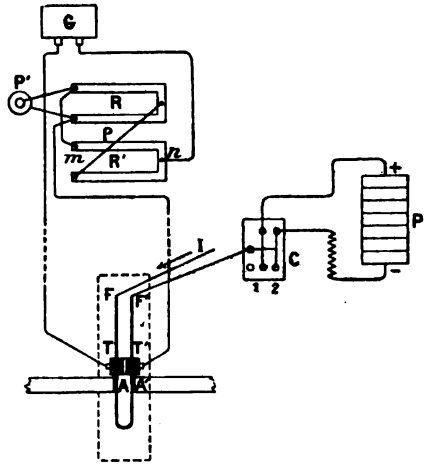
§ II. Quant au coefficient λ, j'ai réussi à mettre en évidence son existence par des expériences directes; mais, auparavant, je vais rappeler les considérations par lesquelles je fus amené à entreprendre ces expériences.

Le fait que la différence de potentiel entre un métal magnétique et un autre non magnétique est modifiée par l'aimantation est maintenant hors de doute, soit que l'on considère ce potentiel à l'état statique, soit qu'on envisage la force électromotrice qui existe aux contacts pendant le passage du courant. Il résulte à la fois des théories données par MM. Janet et Duhem, des expériences que j'ai rappelées au début de cette étude, et de mes propres déterminations. Ceci posé, considérons un circuit formé par du fer, ou tout autre métal magnétique, et un conducteur non magnétique, du cuivre par exemple. Supposons toutes les parties du circuit à une même température, et les deux soudures fer-cuivre infiniment éloignées. La force électromotrice du système $F|C + C|F$ est nécessairement nulle. Mais, si l'on place un aimant au voisinage d'une des soudures, la différence de potentiel $F|C$ correspondante se modifiera par suite de l'aimantation du fer, tandis qu'elle gardera, à l'autre soudure, la même valeur. Le système devrait donc fonctionner comme pile, ce qui est impossible, puisqu'il n'y a aucune absorption permanente d'énergie. Il est donc nécessaire que la variation de potentiel qui se produit à l'une des soudures, du fait de l'aimantation, ait, du même fait, une compensation dans le reste du circuit. Cette compensation se fait nécessairement dans les parties magnétiques, et l'on doit admettre qu'elle consiste en une variation continue de potentiel entre les tranches inégalement aimantées.

J'ai cherché, comme on fait toujours en pareil cas, à caractériser ces variations continues de potentiel par des dégagements ou des absorptions de chaleur.

La *fig.* 18 fera comprendre la disposition de l'appareil employé. La partie essentielle était une bande de fer doux FF′ repliée en deux branches parallèles; elle avait 1^{cm} de

Fig. 18.



large, $0^{mm},6$ d'épaisseur et 50^{cm} de long; après avoir été travaillée, elle avait été recuite au rouge et refroidie lentement afin de faire disparaître autant que possible l'écrouissage. On pouvait y envoyer le courant d'une forte pile de 4 ou de 6 éléments Grenet à large surface. On faisait passer ainsi dans FF′ un courant de 4 à 5 ampères; le commutateur C permettait à volonté d'interrompre ce courant, ou d'en changer le sens.

En A et A′ étaient les pôles de noms contraires de deux forts barreaux aimantés, qui déterminaient ainsi dans la lame de fer une aimantation transversale qui allait en diminuant de A vers F et de A′ vers F′.

TT′ était une pile thermo-électrique dont les deux extrémités étaient en contact chacune avec une des branches

de FF'. Si l'on suppose, par exemple, le courant de P envoyé dans le sens indiqué par la flèche (ce qu'on obtient en appuyant sur la touche n° 1 de C), le courant, en face du pôle T, passera des parties neutres aux parties aimantées, et, en face de T', des parties aimantées aux parties neutres.

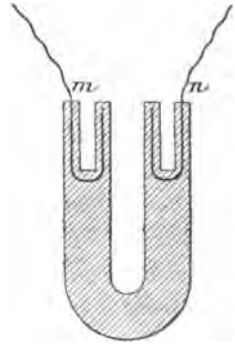
Enfin, les deux pôles de TT' étaient reliés à un circuit comprenant un galvanomètre G et une force électromotrice de compensation, prise sur un Daniell P' à l'aide de deux boîtes de résistances RR', et suivant la méthode qui a déjà été décrite. G était éloigné autant que possible du courant principal fourni par P, afin de diminuer les déviations qu'y produisent l'ouverture et les changements de sens de ce courant. La lame de fer FF' ainsi que la pile TT' étaient enfermées dans une boîte en bois remplie d'ouate et présentant seulement les ouvertures nécessaires pour laisser passer les barreaux A, A' et les fils conducteurs. Dans ces conditions, lorsque le courant ne passait pas, G restait indéfiniment immobile.

Revenons maintenant, pour terminer cette description, à la pile thermo-électrique TT'; n'en ayant trouvé aucune convenable au but que je m'étais proposé, je l'avais faite moi-même avec du cuivre et l'alliage d'Edm. Becquerel (10 p. de Bi + 1 p. Sb). Chacun de ses éléments avait la forme d'un fer à cheval (*fig.* 19) dont les deux extrémités présentaient des fentes profondes de 12^{mm} et larges de $1^{mm},5$, perpendiculaires au plan de l'élément; autour de ces fentes étaient engagés deux fils de cuivre *m* et *n*, repliés comme l'indique la figure. Quatre de ces éléments étaient placés côte à côte, accouplés en tension et séparés par du papier paraffiné; le tout était recouvert d'armatures permettant de le maintenir immobile à l'aide de deux vis de pression. L'ensemble avait une épaisseur de $1^{cm},3$; les fentes de chaque côté se correspondaient et l'on y insérait les deux branches de FF', enveloppé préalablement dans du papier paraffiné.

Voici maintenant comment l'on opérait :

On avait commencé tout d'abord par expérimenter à blanc, c'est-à-dire sans mettre en A et A′ les aimants, et par déterminer la position qu'il fallait donner à TT′ pour

Fig. 19.



qu'aucun effet n'apparût; puis on mettait les aimants en place et l'on attendait que G fût revenu à son zéro. On envoyait alors le courant de P. Aussitôt se manifestait une petite déviation de G, produite par l'établissement du courant agissant comme un feuillet magnétique, puis apparaissait progressivement une déviation beaucoup plus grande vers la gauche de l'échelle graduée ; cette dernière tient à ce que les échauffements produits par F et F′ sur T et T′ ne sont pas rigoureusement égaux; voici, par exemple, en fonction du temps, les déviations observées pendant la première partie d'une expérience : zéro à 312,8; on ferme le courant de P; G passe à 314, puis baisse régulièrement :

Temps.	0	2′	3′	4′	5′	6′	7′	10′
Lecture sur échelle.	312,8-314	290	278	270	265	262,1	260,5	258,7

Au bout de dix minutes, G prend une position fixe; on le ramène à son zéro (position pour laquelle il est le plus

sensible) en agissant sur RR'. Puis on change le sens du courant I; il se produit d'abord instantanément une petite déviation, due au renversement du champ magnétique produit par I; cette déviation est suivie par une autre, qui se produit lentement et met de trois à cinq minutes à atteindre son effet; elle est de 3^{mm} à 4^{mm} sur l'échelle, et par suite on peut l'observer avec certitude, puisqu'on peut apprécier sans difficulté le cinquième de millimètre. Si l'on renverse le courant de nouveau, on observe en sens contraire les mêmes déviations : ainsi se trouve caractérisé l'effet que nous cherchons à mettre en évidence.

En effet, le travail calorifique, dégagé aux deux pôles T, T' de la pile par seconde, est en T

$$Q = R I^2 + \lambda I \frac{dH}{dt};$$

en T'

$$Q' = R' I^2 - \lambda I \frac{dH}{dt},$$

et la déviation Δ produite sur G, qui est proportionnelle à la différence des températures de T et T', l'est sensiblement aussi à la différence des quantités de chaleur reçues par ces deux pôles :

$$\Delta = K(Q - Q') = K\left[(R - R') I^2 + 2\lambda I \frac{dH}{dt}\right].$$

Si l'on renverse le courant, les quantités de chaleur dégagées en T et T' sont

$$Q_1 = R I^2 - \lambda I \frac{dH}{dt}$$
$$Q'_1 = R' I^2 + \lambda I \frac{dH}{dt}$$

et la déviation Δ_1 a pour valeur

$$\Delta_1 = K(Q_1 - Q'_1) = K\left[(R - R') I^2 - 2\lambda I \frac{dH}{dt}\right].$$

Par suite

$$\delta = \Delta - \Delta_1 = 4 K \lambda I \frac{dH}{dt}.$$

J'ai pu faire ainsi quatre séries d'expériences, et, dans chacune d'elles, j'ai renversé plusieurs fois le sens du courant. Je désignerai par δ la déviation produite par le

renversement du courant, abstraction faite de la petite déviation initiale instantanée, et comptée vers la droite de la règle divisée ; par 1 le sens du courant de P indiqué par la flèche de la *fig.* 18, par 2 le sens inverse.

Première série (*opéré avec quatre éléments Grenet*). — Je n'en ai pas conservé les résultats numériques ; le courant fut renversé six fois ; quand on produisait le courant 1, il y avait déviation vers la gauche ; le rétablissement du courant 2 produisait une déviation vers la droite de trois divisions en moyenne. Or, une déviation vers la droite correspond à un échauffement plus grand en T' qu'en T, comme on s'en rend compte directement, après l'expérience faite, en approchant de T' un corps chaud.

Deuxième série. — Elle est faite, comme les suivantes, avec six éléments Grenet :

Sens du courant.	1	2	1	2	1	2
δ.....	»	+2,8	−1,5	+5	−2,1	+6

Troisième série :

Heure.....	2^h15^m	2^h31^m	2^h36^m	2^h42^m	2^h50^m	2^h55^m	3^h2^m
Sens du courant.	1	2	1	2	1	2	1
δ.....	»	+3,4	−3,6	+3,1	−3,5	+3,2	−3,5

Quatrième série :

Heure.....	3^h25^m	3^h30^m	3^h37^m	3^h45^m
Sens du courant.	1	2	1	2
δ.....	»	+2,3	−3	+2,1

Les quatre séries d'expériences concordent donc pour indiquer le résultat suivant :

Le courant marchant dans le sens 1, l'échauffement est plus grand en T qu'en T' ; quand il passe dans le sens 2, l'échauffement est plus grand en T' qu'en T.

Donc il y a *dégagement de chaleur,* en vertu de l'effet que nous étudions, *quand le courant passe des régions*

neutres aux régions aimantées. Autrement dit, λ est négatif pour le fer aimanté transversalement.

§ III. D'un autre côté, nous avons établi au Chapitre I l'équation

$$\lambda = -(273 + T)\frac{\partial^2 \psi}{\partial H\, \partial T}; \tag{11}$$

elle nous permettra de trouver la valeur de λ pour le fer et l'acier aimantés longitudinalement.

En effet, pour le fer, on a

$$\psi = -10^{-7}(125\,T + 0{,}508\,T^2)\frac{H(350 - H)}{1 + 0{,}0428\,H}.$$

Il en résulte

$$\lambda = -10^{-7}(T + 273)(125 + 1{,}016\,T)\frac{0{,}0428\,H^2 + 2\,H - 350}{(1 + 0{,}0428\,H)^2}. \tag{30}$$

Le trinome $0{,}0428\,H^2 + 2\,H - 350$ a une racine négative et une positive égale à 70.

D'autre part, les termes qui dépendent de T sont tous positifs. Donc λ est négatif si $H > 70$ et positif si $H < 70$.

Un calcul analogue, appliqué à l'acier, donnerait pour le coefficient λ_1, relatif à l'aimantation longitudinale,

$$\left\{\begin{array}{l} \lambda_1 = -10^{-7}(T + 273) \\ \qquad \times (8{,}3025 - 0{,}0658\,T + 0{,}000148\,T^2) \\ \qquad \times \dfrac{H(2 - 0{,}000289\,H)}{(1 - 0{,}000289\,H)^2}, \end{array}\right. \tag{31}$$

expression qui, dans le cas ordinaire, est toujours négative; donc il y aura toujours absorption de chaleur quand le courant passera de l'acier aimanté longitudinalement à l'acier neutre, et dégagement de chaleur dans le cas contraire.

§ IV. *Discussion des expériences de Sir W. Thomson.* — Les signes que nous avons déterminés pour λ dans les deux paragraphes précédents mènent, comme réciproques, aux propositions suivantes :

1° Soit un fil de fer doux faisant partie d'un circuit

placé dans un champ non uniforme et qui l'aimante longitudinalement. Si l'on chauffe un de ses points dans une région où le champ est supérieur à 70 C. G. S., il se produit un courant allant à travers la partie chaude dans le sens où le champ va en décroissant;

2° Si le champ est inférieur à 70 au point chauffé, le courant produit ira à travers la partie chaude dans le sens où le champ va en croissant;

3° Si le fil de fer doux est aimanté transversalement, le courant ira à travers la partie chaude dans le sens où le champ va en décroissant;

4° S'il s'agit d'un fil d'acier aimanté longitudinalement, le courant ira à travers la partie chaude dans le sens où le champ va en décroissant.

Ces résultats appellent la comparaison avec ceux qu'a obtenus Sir W. Thomson, et que nous avons rappelés dans notre Introduction historique.

a. Fer aimanté longitudinalement. — Nos résultats concordent avec celui de Sir W. Thomson, à condition d'admettre que, dans l'expérience de ce dernier, la valeur du champ au point chauffé était inférieure à 70 C. G. S. Or c'est ce qui avait lieu bien certainement. En effet, d'après les dimensions de la bobine magnétisante (3 pouces de long, portant 220 tours de fil enroulé sur 3 couches), le champ dans son intérieur était $H = 34I$; or I, d'après les dimensions du fil, ne pouvait guère être supérieur à 2 ampères, ce qui donne $H = 70$ dans la bobine même; H devait être encore beaucoup plus petit au point chauffé, situé en dehors de la bobine, celle-ci ayant un très faible diamètre.

b. Fer aimanté transversalement. — Nos conclusions sont d'accord avec les expériences de Sir W. Thomson.

c. Acier aimanté. — Il y a ici un désaccord absolu entre nos conclusions, tirées du signe de λ_1, et l'expérience de Sir W. Thomson. Peut-être ce désaccord tient-il

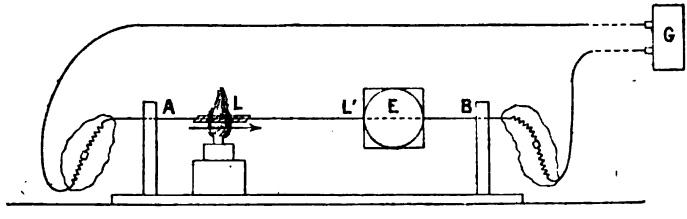
à ce que les conditions ne sont pas les mêmes, Sir W. Thomson opérant sur le magnétisme rémanent de l'acier trempé, tandis que nos expériences se rapportent au magnétisme total de l'acier doux.

En tout cas, l'opposition que Sir W. Thomson cherche à manifester entre l'aimantation longitudinale et l'aimantation transversale, celle-ci produisant toujours des effets contraires à celle-là, ne semble pas justifiée. J'ai déjà cité (Chap. II, § 7) une autre expérience où les deux modes d'aimantation produisaient, sur l'acier, des modifications de même sens, mais inégales.

Enfin, j'ai réussi à montrer, par une expérience directe, que le signe de λ pour le fer est différent suivant le champ où est placé le point considéré, de telle sorte que les deux modes d'aimantation du fer peuvent donner, suivant les conditions, des effets de même sens ou de sens contraire.

Pour manifester cette proposition, j'employais (*fig.* 20) un fil de fer bien doux, de $0^{mm},5$ environ de diamètre, et

Fig. 20.



long de 2^{m}. Il était serré à l'aide de pinces en bois dans deux supports A et B fixés sur une planche qui pouvait glisser sur des rails perpendiculaires à l'axe d'un électro-aimant E. Les deux extrémités du fil de fer étaient reliées à des fils de cuivre aboutissant à un galvanomètre G (le même que pour les expériences précédentes); on avait pris les précautions nécessaires pour qu'il ne se produisît pas de courants thermo-électriques aux contacts fer-cuivre, en les environnant d'ouate.

L'électro E était muni de deux larges joues déjà employées au Chapitre II, distantes de $2^{cm},2$, et l'on y envoyait un courant de 7 ampères. Le champ entre les joues était de 1240; mais, à 50^{cm} en dehors de l'électro, il était à peine sensible (peut-être 10 C. G. S.). Le fil AB passait entre les pièces polaires, et l'on pouvait l'entraîner avec le chariot, de façon à y amener successivement ses différentes parties.

On choisissait, par tâtonnement, une région du fil ne donnant pas de courant dans le circuit lorsqu'on la chauffait, l'électro étant au repos; cette condition est très difficile à réaliser; le point que j'ai choisi donnait encore une petite déviation à gauche sur l'échelle du galvanomètre. Ce point du fil était entouré de clinquant, de façon à régulariser l'action de la flamme et à l'empêcher de rougir le fil. Cela fait, on excitait le champ de E; si l'on chauffait le point choisi, la lampe étant en L, à 20^{cm} environ de E, on observait une déviation assez forte de G vers la gauche. Elle correspondait à un courant allant dans le sens de la flèche, c'est-à-dire des parties neutres vers les parties aimantées à travers la soudure chaude.

Si ensuite on faisait glisser le fil avec le chariot, de façon à amener L en L' tout contre l'électro, il se produisait une déviation très forte vers la droite, c'est-à-dire que le courant produit se dirigeait des parties aimantées aux parties neutres, à travers la soudure chaude.

J'ai répété cette expérience un grand nombre de fois, et toujours obtenu le même résultat; seulement, il faut prendre soin de ne pas chauffer trop fort, car, si le fil arrive au rouge, le sens de la déviation peut changer brusquement.

Les résultats de cette expérience concordent avec ceux que nous avait indiqués la discussion de l'équation (30).

CONCLUSIONS.

Voici, en résumé, quels sont les principaux faits établis dans le présent Travail :

1° J'ai montré que la position du fer et de l'acier, dans la série thermo-électrique, était modifiée par l'aimantation, et j'ai évalué ces modifications en fonction du champ magnétique et de la température;

2° J'en ai déduit, comme conséquences, les variations qu'éprouve, avec le champ, l'effet Peltier, au contact du fer ou de l'acier à un autre métal non magnétique, et les variations qu'éprouve la chaleur spécifique d'électricité; ces résultats ont été corroborés, pour le fer doux, par une étude expérimentale des variations de l'effet Peltier;

3° J'en ai déduit également l'existence d'une autre variété d'effet Thomson qui se produit, sans variations de température, entre deux parties inégalement aimantées d'un même corps magnétique. Cette conséquence du calcul a été vérifiée, en ce qui concerne le fer doux, par des expériences directes;

4° J'ai appliqué les résultats, établis pour cette nouvelle forme d'effet Thomson, à l'explication de certaines expériences de Sir W. Thomson, et montré que l'interprétation qu'il avait donnée de ces expériences n'était pas complètement exacte.

Le présent Travail a été fait à l'Institut de Physique de Montpellier, où j'ai trouvé toutes facilités, grâce à la bienveillance et à l'amabilité de MM. Crova et Meslin. Je tiens à leur en exprimer ici toute ma gratitude.

DÉTERMINATION DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DU BORE ;

PAR MM. H. MOISSAN ET H. GAUTIER.

Les premières déterminations relatives à la chaleur spécifique du bore ont été exécutées par Regnault. Ce savant a obtenu la valeur numérique 0,2352 pour chaleur spécifique moyenne du bore graphitoïde, entre 17° et 99°, et 0,2574 pour celle du bore cristallisé, entre 14° et 100°. Des expériences ultérieures de Kopp ont fourni les nombres 0,254 pour le bore amorphe, entre 18° et 48°, et 0,230 pour le bore cristallisé, entre 21° et 51°. En calculant la chaleur atomique du bore, au moyen de l'un quelconque de ces nombres, on trouve un produit très éloigné de 6,4.

Dans un travail qui avait pour but de rechercher si le carbone, le silicium et le bore ne suivaient pas la loi de Dulong et Petit, à des températures différentes de celles où avaient opéré ses prédécesseurs, Weber effectua un certain nombre de déterminations de la chaleur spécifique du bore. Les expériences ont porté exclusivement sur le bore cristallisé, et le Tableau suivant résume les valeurs numériques qu'il a obtenues.

Intervalles de tempér.	79°,2 à 0°	0° à 53°,32	0° à 100°,06	0° à 151°,6	0° à 202°,9	0° à 263°,6
Chaleur spécifique.	0,1915	0,2382	0,2548	0,2725	0,2890	0,3068

On peut représenter graphiquement ces résultats en prenant pour abscisses les températures et, pour ordonnées, les quantités de chaleur nécessaires pour porter l'unité de poids de 0° à $t°$; on obtient ainsi une courbe dont la courbure est assez faible pour que l'on puisse considérer

le coefficient angulaire de la corde joignant les points relatifs aux températures t_1 et t_2, comme représentant la chaleur spécifique à la température $\frac{t_1+t_2}{2}$, si t_1 et t_2 sont peu éloignées.

En opérant ainsi, Weber a donné les nombres suivants :

Température.....	39,°6	26°,6	76°,7	125°,8	117°,2	233°,2
Chaleur spécifique.....	0,1915	0,2382	0,2737	0,3069	0,3378	0,3663
Chaleur atomique.....	1,106	2,620	3,010	3,375	3,715	4,029

Le plus élevé de ces nombres, 4,029, est encore bien éloigné de 6,4. Weber a cependant conclu de ces expériences que, vers 1000°, on obtiendrait une chaleur atomique voisine de 5,5, et que, par conséquent, le bore rentrerait dans la loi formulée par Dulong et Petit.

Or, dans de pareilles limites, il nous semble qu'une extrapolation ne présente pas une grande valeur. De plus, les expériences de Weber ayant été effectuées sur du bore cristallisé, que l'on reconnaît aujourd'hui ne pas être du bore pur, la question de savoir si le bore suit ou ne suit pas la loi de Dulong et Petit se trouvait encore à résoudre.

L'un de nous étant parvenu, l'année dernière, à préparer le bore amorphe à l'état de pureté, nous avons repris la détermination de la chaleur spécifique de ce corps simple.

Toutes nos expériences ont été effectuées avec le calorimètre à glace, qui est un appareil très commode pour ce genre de recherches. Les indications qu'il fournit n'ont pas, en effet, à subir de corrections si l'on refroidit extérieurement l'appareil avec de la glace provenant de l'eau distillée. Si l'on remplace cette dernière par la glace du commerce, qui fond à une température un peu inférieure à la première, il se forme dans le calorimètre une petite quantité de glace qui donne lieu à une légère augmentation de volume; il est facile d'en tenir compte en suivant, avant l'expérience, la marche du mercure dans la tige divisée.

Les valeurs indiquées ci-dessous ont subi cette correction.

Le bore soumis à l'expérience était contenu dans un petit cylindre de platine, muni d'un couvercle, avec fermeture à baïonnette. De plus, comme le bore amorphe est peu conducteur de la chaleur, on a augmenté sa conductibilité en l'additionnant de petits morceaux de platine de forme lenticulaire.

La valeur en calories de chacune des divisions de la tige calibrée était de $0^{cal},543$.

Nous avons fait trois séries d'expériences : une première série vers 100°, une seconde vers 190° et la troisième vers 235°.

A la température de 100°, le bore était chauffé dans un tube autour duquel circulait un courant de vapeur d'eau.

Pour les températures supérieures, nous avons renoncé à l'emploi des courants de vapeurs de liquides organiques, qui sont difficiles à régler; le tube a été entouré d'un bain d'huile que l'on pouvait agiter avec facilité.

Le cylindre de platine pesait $7^{gr},6460$ et le poids de grenaille de platine utilisée dans chaque expérience était de $5^{gr},4225$. Ce tube, ne renfermant que le poids de grenaille de platine indiqué, a donné les résultats contenus dans le Tableau suivant :

Température	Nombre de divisions.	Température moyenne.	Nombre de divisions pour 1°.
100°	81		
100	81	100°	0,810
100	82		
182	152		
183	153	182°	0,817
182	154		
237	194		
232	191	234°	0,823
230	190		
233	192		

En répétant cette série de déterminations avec le tube contenant le bore, nous avons obtenu les résultats suivants :

Température.	Poids du bore.	Nombre de divisions pour le bore et le platine.	Nombre de divisions pour le bore seul.	Chaleur spécifique moyenne.
0 100	1,9065	189	108	0,3076
100	1,8385	186	105	0,3101
100	1,9495	191	110	0,3064
100	2,0645	196	115	0,3024
191	2,2425	422	266	0,337
194	2,3555	447	289	0,342
192	2,4195	451	294	0,343
235	2,4805	576	383	0,356
233	2,2470	537	345	0,357
235	2,4255	571	378	0,359

Les moyennes de ces trois séries de déterminations sont les suivantes :

$$C_0^{100} = 0,3066, \qquad C_0^{192,3} = 0,3407, \qquad C_0^{234,3} = 8,3573.$$

Si l'on se sert de ces nombres pour calculer les quantités de chaleur nécessaires Q_t pour porter 1^{gr} de bore de 0° à t°, on trouve

$$Q_{100} = 30,66, \qquad Q_{192,3} = 65,52, \qquad Q_{234,3} = 83,72.$$

Ces résultats sont représentés par la courbe en trait plein (*fig.* 1).

Comme on le voit, cette courbe possède une faible courbure, de sorte que les chaleurs spécifiques aux températures

$$\frac{0+100}{2}, \qquad \frac{100+1,92}{3} \quad \text{et} \quad \frac{192,3+234,3}{2}$$

seront très sensiblement représentées par les valeurs suivantes :

$$\gamma_{50} = \frac{Q_{100}}{100} = 0,3066,$$

$$\gamma_{146,1} = \frac{Q_{192,3} - Q_{100}}{92,3} = 0,3776,$$

$$\gamma_{213,3} = \frac{Q_{234,3} - Q_{192,3}}{42} = 0,4333.$$

En prenant ces valeurs pour ordonnées d'une courbe dont les températures sont les abscisses, on obtient à peu près une droite : c'est la courbe ponctuée (*fig.* 1). Les chaleurs atomiques correspondantes sont

$$3,372, \quad 4,153, \quad 4,766.$$

Ces chaleurs croissent proportionnellement à la température.

Conclusions. — En résumé, la chaleur spécifique moyenne du bore, entre 0° et 100°, a été trouvée expérimentalement égale à 0,3066. Ce chiffre est plus élevé que celui de Weber. La différence se poursuit dans le même sens jusqu'à la température de 234°.

Le chiffre trouvé 0,3066 fournit, lorsqu'on le multiplie par le poids atomique du bore 11, la valeur 3,3 au lieu de 6,4, nombre admis pour la loi de Dulong et Petit.

Cette chaleur atomique augmente avec la température et, si l'on vient à extrapoler les résultats indiqués plus haut jusqu'à une température voisine de 400°, on obtient, pour la chaleur atomique, un nombre voisin de 6,4. En dépassant cette température, on aurait un chiffre plus élevé.

Nous n'avons pas entrepris de déterminations à ces températures voisines de 400°, estimant que les mesures

faites dans ces conditions ne présenteraient aucune valeur au point de vue de la loi Dulong et Petit qui avait été

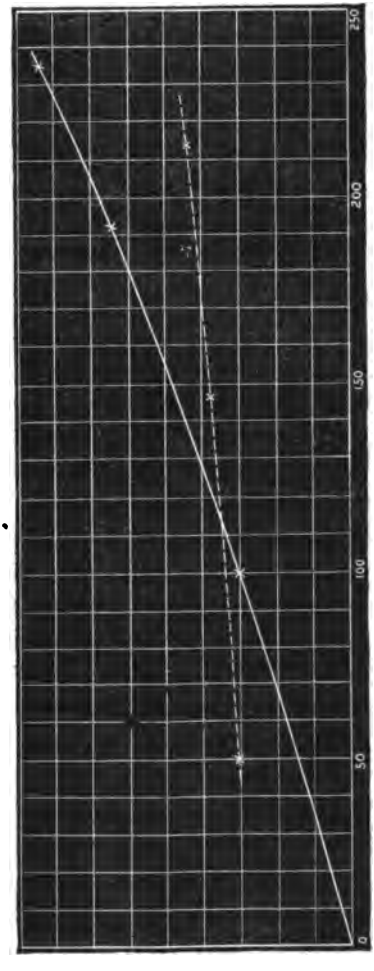


Fig. 1.

établie par ses auteurs sur les chaleurs spécifiques mesurées entre 0° et 100°.

NOTE SUR MON MÉMOIRE SUR LA MESURE DES DENSITÉS DE VAPEURS SATURÉES;

PAR M. PEROT.

Dans le Mémoire que j'ai publié dans ce Recueil en 1888, 6e série, t. XIII, p. 145 (et portant comme titre : *Sur la mesure du volume spécifique des vapeurs saturées et la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur*), j'ai commis une erreur de copie, qui m'a été signalée par M. N. Ekholm, et qu'il est nécessaire de rectifier.

Les températures de 68°,20; 88°,60; 98°,10 et 101°,50, portées aux Tableaux des pages 159, 169 et 171, doivent être respectivement remplacées par 66°,75; 87°,75; 97°,70 et 101°,25, les quatre premières appartenant à une série de déterminations d'essai faites avec des durées de chauffe insuffisantes, environ une heure à température constante, et qui avaient donné pour l'équivalent mécanique de la chaleur des nombres trop forts visiblement erronés, tandis que dans les expériences, considérées comme bonnes et que seules je voulais reproduire, la température du bain d'huile a été maintenue constante au moins pendant trois heures. Les chiffres correspondant à ces températures sont exacts.

Au point de vue thermométrique, j'ajouterai que les thermomètres employés ont tous été comparés au-dessous de 50° à un thermomètre étalon de Baudin et au-dessus de 50° directement au thermomètre à air; ils permettaient la détermination de la température au vingtième de degré, sensibilité bien suffisante, étant donné qu'il s'agissait de mesurer une température maintenue constante pendant plusieurs heures.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME VII (7e SÉRIE).

Pages.

Recherches sur l'argon et sur ses combinaisons; par M. BERTHELOT 5

Sur la combinaison de l'azote libre avec les éléments du sulfure de carbone; par M. BERTHELOT 27

Nouvelles recherches sur les relations thermochimiques entre les aldéhydes, les alcools et les acides; par MM. BERTHELOT et RIVALS 29

Sur les lactones ou olides campholéniques; par MM. BERTHELOT et RIVALS 47

Sur les chaleurs de dissolution et de neutralisation des acides campholéniques; par M. BERTHELOT 50

Relations thermochimiques entre les états isomériques du glucose ordinaire; par M. BERTHELOT 51

Absorption de la lumière par les cristaux; par M. E. CARVALLO 58

Sur les vitesses d'éthérification de l'acide fluorhydrique; par M. MAURICE MESLANS 94

Analyse de quelques échantillons de chandôo et étude chimique de la fumée d'opium; par M. HENRI MOISSAN 112

Sur la benzoïlquinine; par M. A. WUNSCH 125

Recherches sur les acides cérotique et mélissique; par M. T. MARIE 145

Étude sur les chaleurs latentes de vaporisation des liquides; par M. W. LOUGUININE 251

Sur la détermination thermochimique de l'équivalent des acides et des bases; par M. BERTHELOT 283

Étude expérimentale de la dispersion et de la réfraction des gaz; par M. F. PERREAU 289

Pages.

Recherches sur les oxydes de l'azote, oxyde azotique, oxyde azoteux, peroxyde d'azote; par MM. PAUL SABATIER et J.-B. SENDERENS 348

Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues; par M. H. LESCŒUR 416

Recherches sur les phosphates d'Algérie. Cas d'une roche présentant la composition d'un superphosphate; par MM. H. et A. MALBOT 433

Détermination expérimentale de la vitesse de propagation d'un trouble électromagnétique; par M. R. BLONDLOT ... 442

Sur la polarisation de la lumière diffusée par les milieux troubles. Application à la polarisation atmosphérique; par M. A. HURION 456

De l'influence de l'aimantation sur les phénomènes thermo-électriques; par M. L. HOULLEVIGUE 493

Détermination de la chaleur spécifique du bore; par MM. H. MOISSAN et H. GAUTIER 568

Note sur mon Mémoire sur la mesure des densités des vapeurs saturées; par M. PEROT 574

Table des matières du Tome VII de la 7e Série 575

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME SEPTIÈME DE LA 7e SÉRIE.

22903 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.

15 APR 1896

7me SÉRIE. AVRIL 1896.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, FRIEDEL, MASCART.

SEPTIÈME SÉRIE.

AVRIL 1896. — T. VII.

PARIS,

MASSON ET Cie, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain, 120.

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1896

Ce Recueil paraît chaque mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *septième Série* a commencé avec l'année 1894.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Algérie	34
Union postale	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

PRIX DES COLLECTIONS.

1re Série (1789-1815), 2e Série (1816-1840) (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3e Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4e Série (1864-1873) *avec la Table*	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*	310
6e Série (1884-1893) (*Table en préparation*)	300

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la **Commission des Annales de Chimie** et son Éditeur, M. G. Masson met à la disposition des Savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, quelques exemplaires de la QUATRIÈME et de la CINQUIÈME SÉRIE prises ensemble au prix de **quatre cents francs**, Tables comprises (au lieu de 618, achetées séparément).

« IL N'EST VENDU SÉPARÉMENT AUCUN VOLUME OU ANNÉE DES SÉRIES ANTÉRIEURES A LA SIXIÈME. » La sixième série continue à être vendue par années séparées, au prix de 30 francs par année.

Prix des Tables vendues séparément :

3e Série, 2 volumes	15 fr.
4e Série, 1 volume	8
5e Série, 1 volume	10

La Table de la sixième Série est en préparation.

MASSON ET Cie, EDITEURS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120.

LES

MÉDICAMENTS CHIMIQUES

Par Léon PRUNIER,

PHARMACIEN DES HOPITAUX DE PARIS,
PROFESSEUR DE PHARMACIE CHIMIQUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE.

LES MÉDICAMENTS CHIMIQUES SONT PUBLIÉS EN DEUX PARTIES :
I. Composés minéraux. — II. Composés organiques.

EN VENTE :

COMPOSÉS MINÉRAUX.

Un volume grand in-8, avec 137 figures dans le texte..... **15** fr.

La deuxième Partie (*Composés organiques*) paraîtra avant la fin de l'année 1896. Le Volume sera vendu, comme le premier, 15 francs.

Toutefois, les acquéreurs du Tome I pourront, en conservant le **bon** contenu dans le Volume, retirer jusqu'au 31 mars 1897 le Tome II, au prix de 10 francs, **mais seulement sur la présentation du bon, qui ne sera plus valable après la date indiquée.**

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55, A PARIS.

Envoi franco dans toute l'Union postale contre mandat de poste ou valeur sur Paris.

BLANCHIMENT & APPRÊTS. TEINTURE & IMPRESSION,

PAR

Ch.-Er. GUIGNET,
Directeur des teintures aux Manufactures nationales des Gobelins et de Beauvais.

F. DOMMER,
Professeur à l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris.

E. GRANDMOUGIN,
Chimiste, ancien préparateur à l'École de Chimie de Mulhouse.

Un volume grand in-8 de 674 pages, avec 345 figures et échantillons de tissus imprimés; 1895 (E. I.). **30** fr.

TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE,

Par M. A. JOANNIS,

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux.
Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris.

2 volumes grand in-8 (E. I.).

TOME I, avec figures; 1896, **20** fr. — TOME II (*sous presse*).

TABLE DES MATIÈRES.

AVRIL 1896.

Pages.

Recherches sur les phosphates d'Algérie. Cas d'une roche présentant la composition d'un superphosphate; par MM. H. et A. MALBOT..... 433

Détermination expérimentale de la vitesse de propagation d'un trouble électromagnétique; par M. R. BLONDLOT... 520

Sur la polarisation de la lumière diffusée par les milieux troubles. Application à la polarisation atmosphérique: par M. A. HURION..... 534

De l'influence de l'aimantation sur les phénomènes thermo-électriques; par M. L. HOULLEVIGUE..... 456

Détermination de la chaleur spécifique du bore; par MM. H. MOISSAN et H. GAUTIER..... 495

Note sur mon Mémoire sur la mesure des densités des vapeurs saturées; par M. PEROT..... 573

Table des matières du Tome VII de la 7e Série..... 575

LIBRAIRIE FÉLIX ALCAN,

boulevard Saint-Germain, 108.

LA

RÉVOLUTION CHIMIQUE

LAVOISIER,

PAR M. BERTHELOT,

Sénateur, Membre de l'Institut.

UN VOLUME IN-8, CARTONNÉ..... 6 f

Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins.